This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

+ *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.

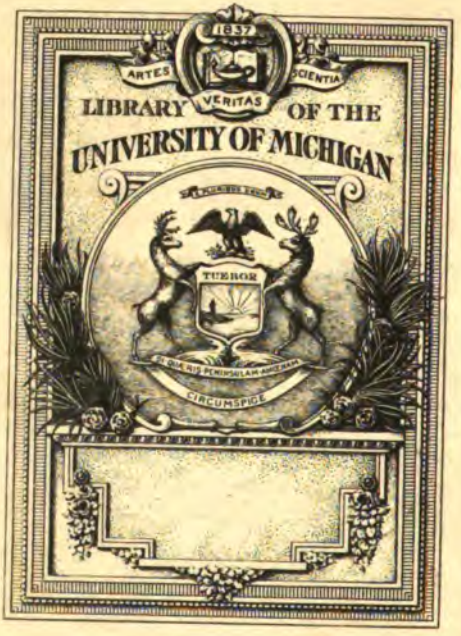
+ *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.

+ *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.

+ *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse `http://books.google.com`


1837
ARTES
SCIENTIA
VERITAS
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
TUEBOR
CIRCUMSPICE

Chem. lib.
QE
241
.F889
1903

MANUEL DE TRAVAUX PRATIQUES

DE

CHIMIE ORGANIQUE

COULOMMIERS

Imprimerie PAUL BRODARD

MANUEL DE TRAVAUX PRATIQUES

DE

CHIMIE ORGANIQUE

Deuxième édition, revue et transformée

PAR

P. FREUNDLER
Docteur ès sciences
Chef des Travaux pratiques
à la Faculté des Sciences

R. MARQUIS
Docteur ès sciences
Préparateur
à la Faculté des Sciences

PRÉCÉDÉE D'UNE PRÉFACE

DE M. A. HALLER

Membre de l'Institut
Professeur à la Faculté des Sciences
Directeur de l'École de Physique et de Chimie de la Ville de Paris

PARIS
LIBRAIRIE HACHETTE ET Cie
79, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, 79

1908

Droits de traduction et de reproduction réservés.

PRÉFACE

DE LA PREMIÈRE ÉDITION

Nous ne manquons pas en France de bons livres de Manipulations faits pour indiquer aux jeunes gens qui étudient la chimie la manière d'exécuter les diverses opérations de la chimie minérale et quelques-unes de la chimie organique. Ce qui n'existait pas jusqu'ici, et le petit volume que j'ai l'honneur de présenter au public vient heureusement combler cette lacune, c'est un livre qui renseigne, soit les commençants, soit les chimistes déjà avancés et qui ont néanmoins toujours besoin d'indications précises, sur les diverses préparations organiques, sur la manière d'exécuter celles-ci.

Pour qu'un pareil ouvrage rende les services qu'on est en droit d'en attendre, il faut que les détails les plus minutieux soient indiqués. C'est ce qu'ont compris MM. Justin Dupont, ancien élève de l'École municipale de physique et de chimie industrielles de Paris, ancien préparateur du Professeur de chimie organique à la Sorbonne, et Paul Freundler, Docteur ès sciences, Chef des travaux pratiques de deuxième année au Laboratoire d'enseignement de la chimie appliquée de la Faculté des sciences.

L'un et l'autre étaient parfaitement préparés pour la rédaction d'un pareil ouvrage. Ayant depuis longtemps l'habitude du laboratoire et particulièrement des opérations de la chimie organique, ils ont encore pris à tâche de répéter, avant de les rédiger, la plupart des préparations qu'ils décrivent. Les figures qui accompagnent ces descriptions ne sont pas, comme il arrive le plus souvent, des figures schématiques grossièrement dessinées par les auteurs, perfec-

205829

tionnées et quelquefois altérées par les dessinateurs. Ce sont des reproductions photographiques d'appareils réellement montés et ayant servi aux préparations.

On peut donc suivre les auteurs avec une entière confiance et, en le faisant, on s'épargnera des recherches souvent longues dans les mémoires originaux, où d'ailleurs on ne trouve pas toujours les indications des procédés les plus avantageux et de certains tours de main.

MM. Dupont et Freundler se sont attachés à décrire surtout des préparations types, qui représentent non seulement un cas particulier, mais en même temps un certain nombre d'autres analogues.

Ils ont fait précéder ces descriptions d'un chapitre renfermant des indications sur les *Méthodes générales de purification et de séparation des composés organiques*, et d'un autre chapitre dans lequel sont donnés avec détails les procédés employés dans les laboratoires de chimie pour la *Détermination des constantes physiques*. Ces procédés sont, comme on sait, d'un usage journalier pour reconnaître l'identité et la pureté des corps.

Les deux chapitres suivants concernent les procédés de l'*Analyse élémentaire* et les *Règles pour établir la formule d'un composé organique*.

Un ouvrage ainsi conçu, et exécuté avec soin, rendra le plus grand service dans tous les Laboratoires où l'on s'occupe de chimie organique. Il remplacera avec avantage les cahiers de préparations, que l'on commence dans tout laboratoire, mais qu'on complète difficilement et qui ont la fâcheuse habitude de disparaître quand ils commenceraient à pouvoir servir couramment.

Ici, ce travail de collection et de contrôle est tout fait, et bien fait.

C. FRIEDEL
de l'Institut.

PRÉFACE

DE LA DEUXIÈME ÉDITION

L'organisation systématique, dans nos Facultés et Écoles, de l'enseignement pratique de la Chimie, en vue de faire des Chimistes de carrière, a de bonne heure montré toute l'importance qu'il y avait pour la jeunesse d'avoir des traités de manipulations lui permettant d'entreprendre des préparations et aussi, celles-ci une fois obtenues, de faire des mesures avec toute la précision désirable. Les traités didactiques de Chimie, actuellement entre les mains des commençants, ne peuvent donner que des indications sommaires sur la plupart des préparations, de sorte qu'il devient très difficile pour un débutant de mener à bien une opération, surtout quand il s'agit de produits organiques.

Parmi les divers et excellents livres qui se rapportent au même sujet, celui de MM. Freundler et Marquis se distingue par le choix judicieux des procédés de traitement des matières organiques en vue de la production de corps purs, et par l'exposé minutieux des principales méthodes d'analyses et de mesures.

La description détaillée des moyens qui, en chimie organique, doivent aboutir à un composé bien défini, est d'autant plus nécessaire que, bien souvent, faute d'une simple recommandation, on arrive à un résultat différent de celui qu'on veut atteindre, ou encore à une inutilisation, voire même à une destruction partielle de la matière première.

Si, en Chimie minérale, une préparation manquée entraîne en effet rarement la perte totale des substances dont on est parti, il n'en est plus de même quand il s'agit de composés organiques.

Il importe donc d'avoir des données aussi précises que possible sur la façon dont il faut mener les opérations et les traitements pour obtenir le produit cherché !

Le désir de tout commençant, comme de tout chef de Laboratoire, est d'avoir à sa disposition les méthodes les plus expéditives, les moins coûteuses et celles qui, par suite, donnent les meilleurs rendements. Ces conditions ne sont pas toujours réalisables, toutes à la fois.

Grâce à l'expérience qu'ils ont acquise, l'un, dans ses fonctions de Chef des travaux de chimie organique, l'autre dans celles de préparateur, les auteurs ont cherché à répondre à tous ces désidérata. La forme sous laquelle ils présentent leur livre diffère quelque peu de celle qui avait été adoptée pour la première édition.

Au lieu de répartir la matière en trois parties, comprenant, la première, les méthodes de purification, de détermination de constantes physiques, d'analyse, etc.; la seconde, les procédés de préparation des composés de la série grasse par ordre de fonction; la troisième, les corps de la série aromatique, MM. Freundler et Marquis se sont attachés à diviser la matière du volume en deux parties, dont la première répond à l'ancienne édition, avec de nombreuses améliorations en plus. La seconde partie est consacrée, non pas à l'exposé des principales méthodes conduisant aux différentes fonctions, mais aux traitements divers auxquels on peut soumettre les molécules organiques pour en obtenir des dérivés.

Cette façon de comprendre la distribution du volume lui donne un certain caractère de généralisation qui a permis aux auteurs d'éviter des redites.

Les réactions de chloruration, de nitration, de réduction, d'oxydation, d'éthérification, d'hydrolyse, de condensation

sont en effet tout aussi bien du domaine de la chimie grasse que de celui de la chimie aromatique. L'exposition gagne ainsi en unité et en clarté. Elle est adaptée au but que se sont proposé les auteurs.

Sous ce nouvel aspect, ce petit volume continuera à rendre de signalés services, non seulement aux débutants, mais encore aux maîtres qui voudront avoir rapidement des données précises sur les méthodes les plus usuelles employées dans les laboratoires et, parfois aussi, dans l'Industrie même des produits organiques.

A. HALLER,
de l'Institut.

AVANT-PROPOS

L'intervalle de dix années qui sépare la publication de la 1re et de la 2e Edition de ce traité, correspond à un développement considérable de la Chimie organique expérimentale; aussi avons-nous été conduits à modifier la forme primitive du manuel opératoire pour la rendre plus conforme aux besoins actuels du laboratoire.

La Première partie, qui traite des méthodes générales d'extraction et de purification, de l'analyse et de la détermination des constantes physiques ; a été simplement complétée par la description des conditions générales qui influent sur la marche d'une réaction et des procédés qui permettent de les réaliser; nous y avons ajouté quelques méthodes d'analyses nouvelles.

La Deuxième partie est, au contraire, complètement transformée. Au lieu de classer les préparations par fonctions, ce qui nous avait obligé à décrire le mode d'obtention de composés peu intéressants, nous avons consacré chaque chapitre à l'étude d'une réaction déterminée; ainsi, nous avons énuméré successivement les principales méthodes de chloruration, de bromuration, de nitration, d'oxydation, de réduction, de condensation, etc., en mentionnant à propos de chaque méthode un exemple choisi parmi les plus typiques, et en donnant à ce propos l'indication bibliographique correspondante. A la suite de cette partie générale, nous avons décrit un certain nombre de préparations comportant

l'emploi des méthodes les plus importantes. Ces préparations ont été revues par nous-mêmes avec soin, afin de pouvoir en préciser les détails qui permettront à tous les débutants de les reproduire avec succès; la plupart d'entre elles servent d'ailleurs, depuis près de dix ans, d'exercices de manipulations à nos élèves. Quelques-unes sont inédites, aussi, les renvois bibliographiques qui les concernent se rapportent-ils parfois à des modes opératoires analogues, ou simplement aux propriétés physiques et chimiques.

Nous avons jugé utile de réunir dans un chapitre spécial un certain nombre de préparations qui rentraient difficilement dans les chapitres précédents, et qu'il était cependant impossible de passer sous silence. Ce sont celles relatives aux dérivés caractéristiques des principales fonctions, sels, semicarbazones, oximes, etc.

Nous espérons que, sous sa nouvelle forme, ce traité rendra quelques services aux futurs chimistes ainsi qu'aux chefs de Laboratoire et aux industriels, qui pourront y trouver des renseignements utiles.

Avant de terminer, nous tenons à exprimer nos sincères remerciements à M. Haller, qui a bien voulu présenter notre Manuel au public.

Janvier 1908.

ABRÉVIATIONS

ADOPTÉES POUR LES RENVOIS BIBLIOGRAPHIQUES

C. R.	*Comptes rendus de l'Académie des Sciences.*
Ann. Chim. Phys.	*Annales de Chimie et de Physique.*
Rec. P.-B.	*Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas.*
Bull. Soc. Chim.	*Bulletin de la Société chimique de Paris.*
D. chem. G.	*Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft.*
Ann. Chem.	*Annalen der Chemie und Pharmacie.*
Mon. f. Chem.	*Monatshefte für Chemie.*
J. prakt. Chem.	*Journal für praktische Chemie.*
Jahresb.	*Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie.*
Pogg. Ann.	*Poggendorf's Annalen der Physik und Chemie.*
Zeit. f. Chem.	*Zeitschrift für Chemie.*
Am. chem. Journ.	*American chemical journal.*
Chem. Soc.	*Journal of the chemical Society.*
Zeit. f. Chem.	*Zeitschrift für Chemie.*

Les numéros de série, s'il en existe, sont indiqués par les chiffres entre parenthèses, les numéros de tome par les chiffres gras, ceux de pages par les chiffres simples. Par exemple :

Bull. Soc. Chim., (3), **2**, 885

signifie Bulletin de la Société Chimique de Paris, 3ᵉ série, tome 2, page 885.

MANUEL DE TRAVAUX PRATIQUES

DE

CHIMIE ORGANIQUE

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE I

GÉNÉRALITÉS SUR LES RÉACTIONS DE LA CHIMIE ORGANIQUE. CONDITIONS DE RÉACTION

Les réactions organiques se distinguent de celles de la chimie minérale par leur complexité fréquente. Il est en effet assez rare de rencontrer une réaction qui puisse être représentée par une équation unique, si compliquée qu'elle soit. Cela tient d'une part à la complication des molécules organiques, et d'autre part à leur fragilité.

Toutefois, cette complexité n'est qu'apparente, et si l'on examine de plus près la nature des produits d'une réaction, on constate, dans la plupart des cas, que le processus qui leur donne naissance peut être symbolisé par un nombre plus ou moins grand d'équations très simples; celles-ci consisteront, par exemple, dans la réunion ou la transformation des molécules mises en jeu, ces phénomènes pouvant être accompagnés de fixation ou d'élimination d'eau, d'oxygène, d'acide carbonique, de chlorure de sodium, etc. Presque toutes ces réactions simples peuvent être prévues par des considérations théoriques.

Or, le problème que l'on se pose généralement est limité à la production maxima d'un seul des composés qui peuvent prendre naissance dans la réaction dont il s'agit. Il faut donc chercher à restreindre autant que possible les phénomènes concomitants et déterminer, théoriquement d'abord, en s'appuyant sur des analogies ou des faits connus, expérimentalement ensuite, en effectuant des essais méthodiques, les conditions qui influent sur la production des divers composés.

L'étude théorique d'une réaction nécessite tout d'abord un travail bibliographique très complet qui sera facilité par l'emploi des dictionnaires classiques tels que le dictionnaire de Würtz et celui de Beilstein. On recherchera ensuite, dans les mémoires originaux, quelles sont les méthodes déjà étudiées qui ont permis de préparer les corps présentant le plus d'analogie avec celui que l'on veut obtenir.

L'étude expérimentale consistera ensuite à appliquer l'une de ces méthodes au cas que l'on envisage, et à déterminer aussi exactement que possible la nature et les quantités respectives des divers produits formés. Cette recherche constitue un problème d'analyse immédiate dont l'étude ne rentre pas dans le cadre de cet ouvrage. Il restera alors à faire varier les conditions de l'opération jusqu'à ce qu'on ait obtenu un rendement satisfaisant.

La résolution de ce problème nécessite, comme nous le disions il y a un instant, une série d'essais effectués méthodiquement, mais elle n'est pas uniquement empirique, car on peut être guidé dans cette recherche par certaines considérations générales que nous allons exposer rapidement.

Il est en effet un certain nombre de facteurs qui influent d'une façon générale sur la marche d'une réaction. Ce sont en première ligne, la masse des corps mis en présence, la température, la pression et le contact. Ces trois derniers facteurs sont d'ailleurs dépendants les uns des autres, car l'application de la chaleur ou de la pression a presque toujours pour objet d'améliorer le contact des corps réagissants. Nous allons dire quelques mots de ces diverses conditions, et nous décrirons à ce propos les principaux dispositifs qui permettent de les réaliser.

I. — Conditions de masse.

Les quantités des corps à mettre en réaction sont déterminées dans une certaine mesure par l'équation de réaction. Tou-

tefois la transformation est rarement totale et unique, aussi sera-t-on presque toujours amené à augmenter ou à diminuer les proportions des divers réactifs selon les résultats fournis par les essais préliminaires.

Les seules prescriptions générales qui puissent être indiquées sont celles-ci : Lorsqu'une réaction donne naissance à une série de produits formés successivement, parmi lesquels le ou les premiers termes constituent les composés cherchés, il est préférable d'employer une quantité insuffisante de réactif, quitte à retrouver inaltérée une portion de la matière première plutôt que de transformer trop complètement celle-ci.

Ainsi, supposons qu'il s'agisse d'obtenir le dérivé monochloré d'un hydrocarbure susceptible de fournir par chloruration directe des dérivés dichloré, trichloré, etc. Il vaudra mieux dans ce cas, ne faire agir que la moitié ou les trois quarts de la quantité de chlore théoriquement nécessaire, de façon à réduire la proportion des produits polychlorés ; le carbure inaltéré pourra être récupéré et soumis ensuite à un nouveau traitement.

Ce procédé revient en somme à réduire le temps pendant lequel le produit de transformation primaire est exposé à l'action nuisible du réactif.

C'est pour un motif du même ordre qu'il est souvent avantageux, au point de vue du rendement, d'opérer sur des quantités de produits assez réduites, la durée de la réaction étant ainsi amoindrie.

II. — Conditions de température.

D'une façon générale, une élévation de température favorise les réactions chimiques, la plupart du temps parce qu'elle améliore le contact entre les corps réagissants. Cette influence sera utile ou nuisible suivant qu'il y aura intérêt à accélérer ou à modérer la transformation, et l'on devra avoir recours éventuellement à des moyens de chauffage ou de réfrigération.

A. — Modes de chauffage. — Les modes de chauffage à utiliser varient suivant la température que l'on doit atteindre, et suivant la nature physique de la matière mise en réaction.

S'il s'agit d'un corps liquide et homogène ou d'un solide facilement et totalement fusible, on aura recours au chauffage à *feu nu* ou *sur toile métallique*, ou encore sur *bain de sable*, de *graphite*, de *limaille de fer*, etc. Ces dispositifs permettent en

général d'opérer à des températures élevées et l'on n'est limité que par la résistance à la chaleur des récipients et de la substance.

Si, au contraire, on a affaire à un produit hétérogène (solide et liquide) ou à un produit infusible, on devra se servir pour éviter tout risque de rupture, d'un *bain-marie*, pour les températures inférieures à 100°, d'un *bain de sel* (de 100 à 110°) ou de *chlorure de calcium* (de 100 à 170°) ou d'*huile lourde* (de 120° à 300° environ). Aucun de ces dispositifs ne nécessite de description spéciale, si ce n'est les bains d'huile pour lesquels nous recommanderons d'employer de l'huile cuite, c'est-à-dire que l'on aura préalablement chauffée pour la débarrasser de l'eau et des portions volatiles qu'elle renferme généralement. Il faudra également préserver ces bains de toute introduction accidentelle d'eau, sous peine de voir se produire des débordements et des inflammations souvent dangereux [1].

Si l'on doit dépasser la température de 300°, il faudra avoir recours aux *bains d'alliages fusibles*, tels que l'alliage de Wood (point de fusion 71°), de Rose (point de fusion 95°), etc. Les bains de nitrates sont à déconseiller à cause des explosions qui se produiraient en cas de rupture.

Les bains liquides dont nous venons de parler sont généralement contenus dans des marmites en tôle émaillée ou en fonte. On les chauffera au moyen d'un Bunsen ou d'un fourneau à gaz et leur température sera surveillée constamment à l'aide d'un thermomètre plongé dans la masse [2].

Les *récipients* dont on se sert pour chauffer une substance organique sont généralement en verre et peuvent affecter des formes très diverses. Lorsque la matière est fixe à la température à laquelle on opère, ou qu'elle n'est pas inflammable (eau), on peut employer des vases ouverts (capsules, ballons non fermés, etc.). Dans tous les autres cas, il sera indispensable d'adapter au récipient un appareil destiné à condenser les vapeurs qui se dégagent et à les empêcher de se répandre dans l'atmosphère et de s'enflammer. On utilisera dans ce but un *réfrigérant ascendant* ou *à reflux* qui sera fixé au ballon par l'intermédiaire d'un bouchon fermant hermétiquement. Les diverses sortes de réfrigérants seront décrites au paragraphe

1. Si un appareil accident se produisait, on éteindrait l'incendie, non pas avec de l'eau, mais avec des torchons et du sable mouillés.

2. On peut admettre avec une approximation suffisante que la température du bain est de quelques degrés supérieure à celle de la substance renfermée dans le récipient.

DISTILLATION (p. 40). Nous nous bornerons ici à mentionner que ces appareils peuvent être montés de deux façons : *droits* (fig. 1) ou *inclinés* (fig. 2); dans ce dernier cas, ils seront reliés au récipient par l'intermédiaire d'un tube à entonnoir coudé dont l'extrémité inférieure sera taillée en biseau; ceci, dans le but d'éviter que le réfrigérant s'engorge en cas d'ébullition violente. Le premier de ces dispositifs exige moins de place; le second a l'avantage d'éviter toute chute d'eau froide provenant du réfrigérant sur le ballon ou dans le bain, et il doit être adopté de préférence à l'autre lorsqu'on se sert d'un bain d'huile.

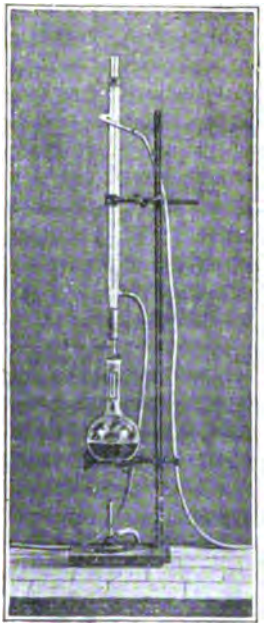


Fig. 1. — Réfrigérant à reflux vertical.

Dans certains cas, notamment lorsqu'il s'agit de lessives alcalines concentrées, les récipients en verre présentent de grandes chances de rupture; on les remplace alors avantageusement par des appareils en cuivre de forme variable.

Les *bouchons* dont on se sert pour relier les diverses parties des appareils de chauffage doivent presque toujours être en liège, car beaucoup de solvants organiques attaquent les bouchons de caoutchouc. Ces derniers devront être réservés aux opérations dans lesquelles on emploie des liquides aqueux ou des acides minéraux.

Ajoutons encore avant de clore ce paragraphe, que lorsque la matière chauffée doit être portée à l'ébullition, il est nécessaire de régulariser celle-ci en introduisant dans le liquide, soit un corps poreux (fragment de ponce ou de brique), soit une cloche de Gernez; les bulles d'air qui se dégagent constamment dans ces conditions, suffisent généralement à éviter les soubresauts violents qui pourraient amener la rupture du ballon.

Remarque. — Nous devrions, après avoir parlé de l'influence de la température sur les réactions chimiques, mentionner également celle de la lumière.

Toutefois, bien que le rôle de la lumière soit établi par de nombreux exemples, des applications méthodiques n'en ont

pas encore été faites, sauf dans des cas très particuliers. Aussi nous bornerons-nous à dire que la lumière vive, et spécialement la lumière bleue ou violette, favorise et accélère d'une

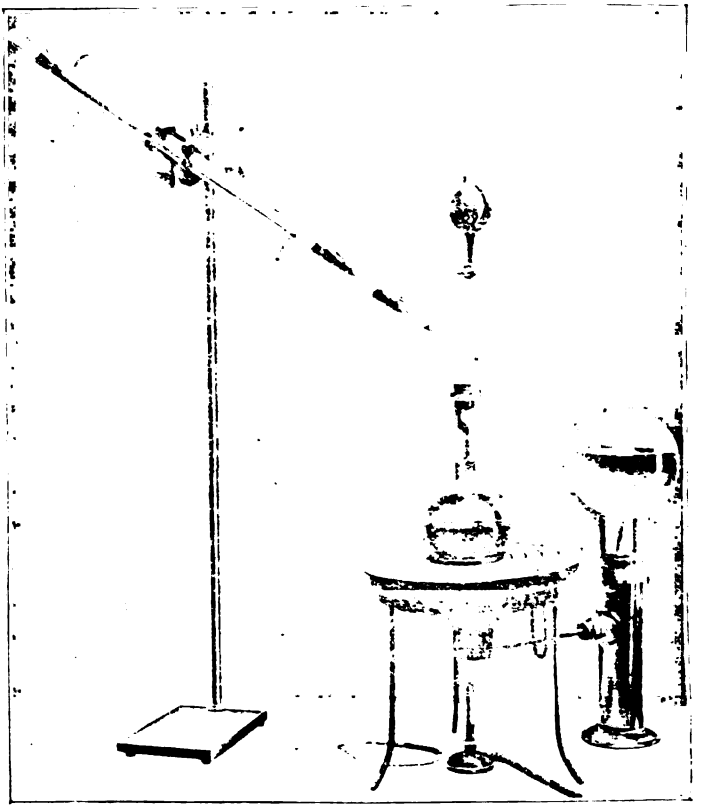


Fig. 2. — Réfrigérant à reflux incliné.

façon très sensible un certain nombre de réactions (Voy. la *chloruration du toluène*, p. 126).

B. Modes de réfrigération. — Lorsqu'une réaction doit être effectuée à une température inférieure ou au plus égale à la température ordinaire, on se contente généralement d'entourer le récipient contenant la matière, d'un liquide ou d'un mélange réfrigérant de nature variable, et d'agiter l'appareil par un procédé quelconque (Voy. Conditions de contact, p. 11), de

façon à éviter les échauffements locaux et à maintenir dans toute la masse une température égale et constante.

S'il s'agit d'opérer entre 15 et 25°, un courant d'eau plus ou moins rapide suffira pour réaliser les conditions demandées. Pour atteindre des températures plus basses, des mélanges réfrigérants spéciaux seront nécessaires, surtout si la réaction dégage par elle-même une grande quantité de chaleur.

Les mélanges réfrigérants les plus employés sont :

1° L'*eau glacée* dans laquelle on maintient constamment quelques morceaux de glace et qui permet d'atteindre pratiquement des températures comprises entre + 15° et + 5°.

2° Les mélanges intimes de *glace préalablement pilée* et de *sel marin sec* en proportions variables. L'effet maximum est obtenu avec parties égales des deux constituants; la température du mélange fraîchement préparé est de — 18°, mais celle du récipient refroidi ne descend guère au-dessous de — 10°.

3° Les mélanges analogues de *glace pilée* (2 part.) et de *chlorure de calcium cristallisé et pulvérisé* (3 part.). Leur température s'abaisse à — 50° et ils permettent de refroidir à — 30°.

4° Enfin on utilise beaucoup plus rarement les gaz liquéfiés ou solidifiés comme la *neige carbonique* projetée dans de l'*acétone* (température — 80°), et l'*air liquide* (température — 190°).

Quel que soit le dispositif adopté, il sera toujours nécessaire de vérifier la température intérieure de la masse au moyen d'un thermomètre à alcool ou à toluène qui permettra également de se rendre compte de la marche de la réaction et du dégagement de chaleur qui se produira.

III. — Conditions de pression.

La pression agit en général dans le même sens que la température, c'est à-dire pour améliorer le contact en accroissant les solubilités et pour faciliter par suite les réactions.

Il est rare d'avoir à effectuer une réaction sous pression à la température ordinaire; aussi suffit-il généralement pour réaliser les conditions de pression, d'enfermer à froid, dans un récipient hermétique et résistant, les substances à traiter, et de chauffer ensuite l'appareil à une température convenable. Nous n'aurons donc à nous occuper en fait que du *chauffage sous pression*.

Modes de chauffage sous pression. — Les principaux dispositifs qui permettent de chauffer sous pression, sont, par

ordre de capacité, les *tubes scellés*, les *matras de Würtz*, les *tubes métalliques* tels que les *tubes de Pfungst*, les *bouteilles à soda ou à champagne* et les *autoclaves*.

TUBES SCELLÉS. — Les tubes scellés sont utilisés pour chauffer de petites quantités de substance sous des pressions pouvant atteindre 80 et 100 atmosphères et à des températures comprises entre 120° et 300° environ.

La confection de ces appareils exige beaucoup de soin et une certaine habitude. On se sert généralement de cannes de verre vert ou mieux de verre de Bohême ou d'Iéna dont le diamètre intérieur varie de 12 à 16 millimètres, et dont l'épaisseur doit être de 2 millimètres environ. Ces cannes sont d'abord nettoyées avec soin, puis étirées et fermées à une extrémité au moyen de la lampe d'émailleur, de façon à obtenir un culot conique et régulier dont les parois auront gardé la même épaisseur que celle de la partie cylindrique. Ce culot est ensuite recuit soigneusement dans la flamme éclairante. La longueur du tube ainsi préparé ne doit pas dépasser 40 à 45 centimètres. On introduit alors la matière en se servant pour cela, soit d'un entonnoir à longue tige muni à sa partie inférieure d'une bague de caoutchouc, soit d'un cornet de papier, de façon que l'extrémité du tube reste parfaitement propre. Il n'y a plus ensuite qu'à fermer cette extrémité en l'étirant lentement pour conserver l'épaisseur des parois et en ménageant une partie capillaire de 2 ou 3 centimètres de longueur que l'on scellera finalement d'un dernier coup de chalumeau. Cette disposition présente le maximum de résistance et rend plus facile l'ouverture du tube. On recuira, bien entendu, la partie chauffée de façon à éviter toute rupture par refroidissement.

Les tubes ainsi préparés sont introduits dans des gaines de fer ou de cuivre, fermées par des bouchons à vis munis eux-mêmes d'un petit orifice qui est destiné à laisser passer les gaz en cas d'explosion. Les gaines sont ensuite chauffées dans des appareils spéciaux, tels que des *bains d'huile horizontaux* ou *verticaux*, des *bains d'air* ou des *blocs* en *fonte* entourés de *briques réfractaires*.

L'opération étant terminée et le bain étant complètement refroidi, on en extrait la gaine en évitant tout choc brusque, on dévisse le bouchon, et on retire le tube en l'entourant d'un torchon aussitôt qu'il est sorti de son enveloppe; on a préparé d'autre part une autre gaine en y introduisant une quantité de bouchons telle que, le tube étant introduit dans

cette dernière, la pointe capillaire seule en émerge. On chasse alors, en chauffant doucement cette pointe en flamme éclairante, la substance qui peut y être engagée; puis, le tube étant assez fortement incliné, on dirige le dard du chalumeau sur l'extrémité de la partie capillaire. Le verre se ramollit peu à peu, puis se souffle sous l'action de la pression interne, et il se produit un orifice capillaire par lequel le gaz s'échappe avec un sifflement caractéristique [1]. On replace alors la gaine dans une position verticale et l'on attend que l'équilibre soit rétabli pour couper l'extrémité du tube.

On vérifiera auparavant qu'une obstruction momentanée de la partie capillaire n'empêche pas l'expansion des gaz en chauffant de la même façon un point plus rapproché du tube.

Les prescriptions que nous venons de formuler doivent être suivies rigoureusement afin d'éviter tout accident. Ainsi, si la pointe n'était pas parfaitement capillaire, la détente brusque qui se produira

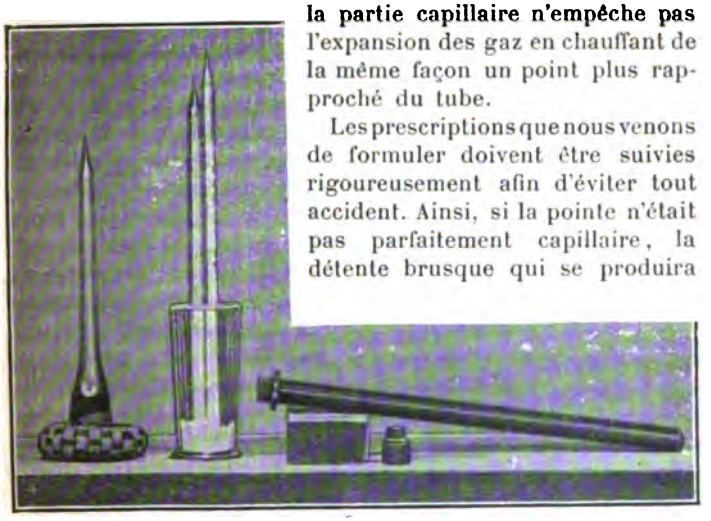


Fig. 3. — Matras et tubes scellés.

lors de l'ouverture, pourrait provoquer sinon la rupture du tube, tout au moins la projection au dehors d'une partie de la substance.

Les tubes scellés ne permettent de chauffer qu'une quantité très limitée de produit. On aura soin de ne pas les remplir au delà du tiers ou de la moitié; de plus, si la réaction donne naissance à des gaz, on devra calculer la pression maxima qui

1. Dans le cas très rare, où la pression est nulle après refroidissement, ce phénomène ne se produira pas, mais la pointe s'affaissera sur elle-même sans se souffler. Aucune précaution spéciale ne devra alors être prise pour l'ouverture du tube.

s'exercera à l'intérieur, à la température de chauffe, de façon à se maintenir un peu au-dessous de la limite indiquée précédemment. On pourra toutefois reculer quelque peu cette limite en remplissant la gaine de sable fin ou en renfermant le premier tube dans un second plus large et contenant de l'eau.

D'autre part, des précautions spéciales devront être prises lorsque l'on voudra chauffer un mélange de substances susceptibles de réagir déjà à froid (Voy. *Dosages de Carius*, p. 104).

Enfin, lorsqu'il s'agit d'enfermer dans un tube scellé une matière très volatile ou inflammable comme l'éther, l'acétone, etc., l'opération devient plus délicate. On en viendra à bout cependant en entourant le fond du tube d'un mélange réfrigérant énergique et en étirant au préalable la partie du tube qui sera scellée, de façon à diminuer le temps de chauffage et l'étendue de la portion chauffée.

La figure 3 permettra de se rendre compte de la forme habituelle des tubes scellés et de leurs gaines.

Matras de Würtz. — Les matras de Würtz en verre vert, dont un exemplaire est également représenté sur la figure 3, permettent de chauffer des quantités de substances plus considérables que les tubes scellés (150 à 250 cmc. de liquide, par exemple); ce sont en revanche des appareils beaucoup moins résistants, et plus difficiles à manier. Leur fermeture exige notamment de grandes précautions et un recuit prolongé, sous peine de rupture du tube dont les parois sont très épaisses. Quant au reste, les prescriptions sont les mêmes, au mode de chauffage près.

Le matras étant scellé, on l'entoure d'un torchon bien ficelé, et on le chauffe au bain d'eau, de sel ou d'huile, sans généralement dépasser la température de 150°.

Bouteilles a soda et a champagne. — Ces appareils dont l'application est assez restreinte sont utilisés pour chauffer des quantités notables de matière à des températures peu élevées (bain de sel ou bain d'eau) et sous des pressions médiocres, telles que celles de l'alcool éthylique, de l'alcool méthylique ou de l'acide chlorhydrique aqueux aux environs de 100° (12 à 15 atmosphères).

Leur emploi ne nécessite pas de description spéciale; on en assurera la fermeture au moyen d'un bon bouchon de liège forcé dans le goulot et maintenu par des ficelles et du fil de fer placés en croix sur le bouchon et fixés au-dessous du ren-

forcement du goulot. La bouteille sera ensuite entourée d'un torchon et suspendue verticalement dans le bain.

TUBES MÉTALLIQUES. — Ces appareils dont les deux types les plus courants sont celui de Pfungst et celui d'Ullmann, sont constitués par des tubes d'acier assez épais recouverts à l'intérieur d'une couche d'émail, de plomb, d'argent ou même de platine. Ils sont fermés par un bouchon à vis muni d'un robinet à pointeau, et l'étanchéité de l'appareil est assurée par un système d'écrous et par une rondelle de plomb. De plus, dans le tube d'Ullmann, le bouchon est muni d'un dispositif permettant une circulation d'eau froide.

Ces appareils permettent d'atteindre des pressions plus élevées que les tubes scellés. Une description plus complète ne peut en être donnée ici.

AUTOCLAVES. — Il en est de même des autoclaves dont l'emploi dans les laboratoires devient de plus en plus général, et qui servent à effectuer des opérations sur une plus grande échelle. Mais le maniement de ces appareils ne peut s'apprendre que par la pratique, d'autant plus qu'il en existe un très grand nombre de modèles.

IV. — Conditions de contact.

La question du contact des corps mis en réaction est peut-être la plus importante au point de vue du rendement. Bien que le vieil adage *corpora non agunt, nisi soluta*, soit loin d'être absolu à l'heure actuelle, il est cependant indéniable qu'une réaction se fera d'autant plus complètement que le contact entre les réactifs sera plus parfait. D'autre part, il y a souvent intérêt à rendre ce contact progressif plutôt que brusque, surtout si les échauffements locaux sont à craindre. En revanche, une fois la réaction achevée, il sera souvent utile, sinon nécessaire, d'empêcher ou de restreindre le contact entre le produit de transformation et l'excès du ou des réactifs dont on s'est servi.

Ces diverses conditions peuvent être réalisées grâce à de nombreux artifices. Ainsi, l'application d'un dissolvant commun, celle de la chaleur et de la pression, permettent d'obtenir un contact beaucoup plus parfait; il en est de même de l'emploi des corps poreux ou des agents catalytiques dont nous décrirons un exemple typique dans la deuxième partie de

cet ouvrage (Voy. *Préparation du cyclohexanol*, p. 203). D'autre part, la soustraction du produit final à l'action ultérieure des réactifs pourra facilement être réalisée, si l'on effectue la réaction en présence d'un dissolvant capable de dissoudre le produit en question à l'exclusion des dits réactifs (Exemple : *Nitrosation de l'éther glycinique en présence d'éther*, *J. prakt. Chem.*, [2], **38**, **401**.

Ces divers dispositifs seront d'ailleurs illustrés par des exemples choisis que l'on trouvera décrits plus loin, mais il existe en outre un mode opératoire très général qui est l'agitation mécanique et dont nous allons dire quelques mots.

Modes d'agitation mécanique. — L'agitation mécanique, autrefois réservée à l'industrie chimique, est aujourd'hui d'un usage courant dans tous les laboratoires. Elle est utilisée pour toutes les opérations d'une certaine durée qui nécessitent, soit l'addition progressive d'un réactif et l'élimination des échauffements locaux, soit l'amélioration du contact entre deux substances non miscibles, l'une au moins des matières étant liquide.

Le dispositif le plus employé dans les laboratoires est le suivant.

La substance liquide sera introduite dans un vase clos ou ouvert, de forme appropriée (ballon à large col, conserve, etc.), pouvant éventuellement être refroidi extérieurement; on fera plonger légèrement dans ce liquide un agitateur en verre ou en métal (platine, fer, nickel), de forme variable, et l'on communiquera à cet agitateur un mouvement de rotation rapide en fixant sa partie supérieure à une poulie, reliée elle-même par une courroie ou une ficelle à une turbine à eau ou à un petit moteur électrique ou à air chaud. L'autre substance réagissante sera introduite soit d'un seul coup si la réaction est lente et progressive, soit par petites portions dans le cas contraire; pour les liquides on se servira avantageusement d'un tube à brôme doublement coudé qui permettra une introduction automatique et régulière; pour les solides, on se servira d'une main en papier ou en métal et on projettera la matière par fractions aussi faibles que cela sera nécessaire.

Si les corps sur lesquels on opère doivent être maintenus à l'abri de l'humidité ou même de l'air, on modifiera légèrement le dispositif précédent, de façon à lui donner la forme représentée par la *figure 4*.

Dans cet appareil, le ballon à large col où se trouve la substance est fermé par un bouchon de liège ou de caoutchouc,

percé de quatre trous dont l'un central est assez large, et dont les trois autres sont excentriques. Ces derniers sont traversés respectivement, par la tige coudée du tube à brome, par un thermomètre à alcool ou à toluène [1], et par la tubulure d'un tube en U garni d'une matière desséchante.

L'orifice central laisse passer un tube cylindrique de

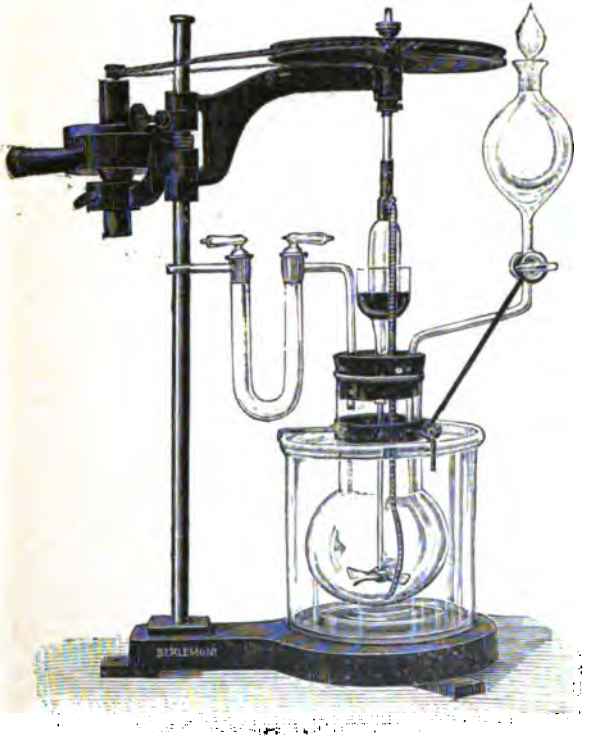


Fig. 4. — Appareil à agitation mécanique en vase clos.

10 centimètres environ de longueur et de 10 à 12 millimètres de diamètre intérieur, sur lequel est soudé extérieurement une sorte de réservoir circulaire qui sera rempli de mercure ou d'huile lourde. La tige de l'agitateur traverse le tube central et supporte en outre par l'intermédiaire d'une bague de caout-

1. Il est commode de se servir d'un thermomètre à tige courbe pour laisser plus de place disponible à l'agitateur à ailettes.

chouc, une sorte de cloche en verre renversée dont la partie ouverte plonge de quelques millimètres dans l'huile ou le mercure. On assure de cette façon une étanchéité absolue du ballon et en même temps une mobilité suffisante de l'agitateur.

Le montage de l'appareil doit être effectué de la façon suivante : Après avoir desséché soigneusement les divers organes, on introduit le liquide et l'agitateur non encore muni de la cloche, puis on adapte le bouchon sur lequel on a préalablement ajusté le thermomètre, le tube à brome et le tube en U. On adapte ensuite la cloche renversée au moyen de la bague, et l'on fixe l'extrémité supérieure de l'agitateur sur la poulie au moyen d'un écrou. Le ballon lui-même sera maintenu par un support métallique fixé sur le rebord d'une conserve dans laquelle on disposera éventuellement un mélange réfrigérant.

Cet appareil peut servir également aux réactions dans lesquelles on doit soumettre un liquide à l'action d'un courant gazeux, par exemple aux chlorurations. Il suffira pour cela, de remplacer le tube à brome par un tube adducteur coudé, plongeant dans la substance et relié à un générateur de gaz, et, si cela est nécessaire, de substituer au tube en U un tube à entonnoir coudé auquel on adaptera un réfrigérant ascendant.

Autres dispositifs. — Lorsqu'il n'y a pas d'inconvénient à mélanger d'un seul coup réactif et matière première, on peut remplacer les procédés qui viennent d'être décrits par d'autres plus simples.

Ainsi, on obtiendra souvent de bons résultats en enfermant les deux substances dans un grand flacon fermé hermétiquement ou muni d'un tube de sûreté garni de mercure, que l'on fixera solidement dans une caisse suspendue par des cordes et à laquelle on communiquera par un artifice quelconque un mouvement de va-et-vient assez rapide.

On pourra également agiter la masse au moyen d'un courant d'air rapide produit par une trompe aspirante (Voy. la préparation de la *Bromacétanilide*, p. 139).

Enfin, nous nous bornerons à mentionner en terminant un appareil un peu plus spécial, imaginé par M. E. Fischer, et qui permet d'agiter sans danger les tubes scellés pendant qu'on les chauffe; on trouvera la description complète de ce dispositif dans le mémoire original publié aux *Berichte* de la Société chimique allemande (t. **30**, p. 1485).

Remarques générales.

Nous terminerons ce chapitre par l'énoncé de quelques prescriptions indispensables à la réussite des manipulations de chimie organique.

En premier lieu, il est absolument nécessaire de s'assurer par l'un des procédés décrits au chapitre III, de la pureté des matières premières employées; il n'arrive en effet que trop fréquemment que celle-ci laisse à désirer, et que les produits commerciaux ne répondent pas aux conditions requises, soit par suite d'erreurs accidentelles, soit pour toute autre raison. Or, la première condition, pour obtenir un produit pur, est de partir d'une matière pure.

Nous recommanderons également de ne jamais effectuer une réaction quelconque sans peser ou mesurer exactement les quantités de produits employées, de noter avec soin ces quantités ainsi que tous les détails de la manipulation, y compris le rendement en produit brut et en produit pur, enfin, de ne jamais se débarrasser des sous-produits ou résidus avant d'être certain de leur non-valeur au point de vue de la préparation en cours.

A un point de vue plus général, nous attirerons l'attention des commençants sur les précautions à prendre lors du maniement des solvants organiques volatils et inflammables (éther, benzène, sulfure de carbone), ou encore au cours d'opérations pouvant donner lieu à des dégagements de gaz délétères. Toutes ces manipulations devront être effectuées sous des hottes à fort tirage, ou mieux encore dans un espace libre, cour ou terrasse. Il est également nécessaire de se prémunir contre les incendies en installant dans chaque laboratoire des récipients remplis de sable mouillé, sans préjudice des prises d'eau ou des extincteurs qui doivent toujours s'y trouver.

Les prescriptions générales de propreté sont naturellement à suivre; du reste il n'est pas difficile de maintenir un laboratoire de chimie organique dans un état aussi convenable qu'un laboratoire d'analyse. Le nettoyage des ustensiles exigera il est vrai un peu plus de peine, mais on se tirera généralement d'affaire en laissant séjourner plus ou moins longtemps dans un bain d'acide sulfurique concentré, les appareils pour lesquels un rinçage à l'eau est insuffisant. Comme dernière ressource on aura recours à l'acide chromosulfurique ou à l'acide nitrique fumant.

Enfin nous rappellerons en terminant le rôle important que

jouent les dissolvants dans les manipulations organiques; chaque fois que l'on aura à manier de petites quantités de substances, soit pour les transvaser d'un récipient dans un autre, soit pour les extraire d'un appareil quelconque, on se servira comme véhicule d'un liquide volatil approprié dont on se débarrassera ensuite par distillation ou par évaporation. Il sera utile de se munir, dans ce but, d'un certain nombre de pissettes à faible débit, dans lesquelles on introduira les quelques dissolvants qui sont employés couramment. Ces pissettes constitueront concurremment avec les spatules de verre ou mieux, de platine, les instruments de précision avec lesquels il sera possible de manier sans aucune perte les quantités les plus minimes de matière.

CHAPITRE II

MÉTHODES GÉNÉRALES DE PURIFICATION DES COMPOSÉS ORGANIQUES

I. — Épuisement et extraction.

Lorsqu'une réaction est achevée, le produit dont on effectue la préparation se trouve mélangé aux matières premières non entrées en réaction et aux produits des réactions secondaires, toujours importantes en Chimie organique. On doit commencer, pour l'isoler, par le faire entrer en dissolution dans un solvant approprié. C'est là le but de l'*épuisement* ou *extraction*. On achèvera ensuite la purification par la *cristallisation* ou par la *distillation*.

Solides. — L'épuisement peut être fait *à chaud* ou *à froid*, selon que la substance est plus ou moins soluble dans le dissolvant choisi.

Pour épuiser à froid, on pulvérisera la matière, desséchée au préalable, et on l'introduira dans un flacon bouché à l'émeri. On y ajoutera une certaine quantité de dissolvant, on agitera énergiquement, on laissera reposer pendant quelque temps, et l'on décantera la solution claire, qu'on filtrera si cela est nécessaire. Cette solution sera distillée au moyen de l'appareil continu décrit plus loin; si la matière dissoute est altérable à l'air, on évaporera dans le vide ou dans une atmosphère d'acide carbonique, d'azote, etc. Une nouvelle portion du dissolvant sera introduite dans le digesteur, et l'opération précédente répétée jusqu'à ce que quelques gouttes de l'extrait clair ne laissent plus de dépôt lorsqu'on les évaporera sur un verre de montre.

Pour les épuisements à chaud, on trouve dans le commerce un grand nombre d'appareils. Nous en décrirons ici deux, celui de M. Soxhlet et celui de M. Etaix.

Appareil de Soxhlet. — Il se compose d'un large tube cylindrique auquel est soudé un tube d'un diamètre plus faible qui pénètre dans le bouchon d'un ballon. A la partie supérieure s'adapte un réfrigérant à reflux. Le tube large est fermé par une cloison de verre soudée à sa jonction avec le tube étroit. On place dans le tube la matière à épuiser, finement pulvérisée et enfermée dans un petit sac en toile grossière. Les vapeurs du dissolvant sont conduites par un tube latéral assez large au sommet de l'appareil; elles se condensent dans le réfrigérant, et retombent sur la matière; le liquide saturé est continuellement évacué par un petit siphon qui le prend à la partie inférieure et le ramène dans le ballon.

Appareil Etaix. — La partie essentielle de ce dernier est constituée par une sorte d'allonge sphérique surmontée d'un réfrigérant, et dont le col traverse le bouchon d'un ballon à fond rond. Dans l'intérieur de cette allonge se trouve un siphon entouré d'une enveloppe cylindrique. Cette enveloppe est percée d'un orifice par lequel sortent les vapeurs du dissolvant. Pour monter l'appareil, on commence par entourer l'enveloppe de coton de verre ou d'étoupe modérément serrée, de façon que le liquide ne puisse pénétrer dans le siphon qu'après avoir été filtré. On dispose autour de ce tampon un peu de ponce grossière, et par-dessus la ponce la substance, qui autant que possible ne doit pas être pulvérulente. L'allonge étant remplie à moitié, on adapte le réfrigérant et le ballon, après avoir introduit dans ce dernier une quantité de dissolvant équivalant au volume total de l'allonge. Lorsqu'on porte le liquide à l'ébullition, les vapeurs se condensent et retombent dans l'allonge, qu'elles remplissent peu à peu, jusqu'à ce qu'elles dépassent le coude du siphon. Celui-ci s'amorce alors, et la solution redescend brusquement dans le ballon. L'épuisement peut être effectué ainsi très rapidement et avec peu de liquide, d'autant plus que le liquide qui séjourne dans l'allonge est chauffé par les vapeurs qui passent dans l'enveloppe.

Si la matière à épuiser est pulvérulente, on fera bien de la mélanger avec de la ponce; sans cela, l'amorçage du siphon aurait de la peine à s'effectuer.

Lorsque l'épuisement est terminé, on chasse le dissolvant par une simple distillation.

Il se présente des cas où la substance à épuiser est tellement pulvérulente, qu'elle est absolument imperméable au dissolvant.

On emploiera alors une grosse allonge à large col, dans laquelle on introduira un filtre à plis. Ce filtre recevra une certaine quantité de la matière à épuiser. La partie inférieure de l'allonge plongera dans le dissolvant de telle façon qu'elle affleure sa surface lorsque la pression interne de la vapeur aura fait monter ce dernier dans l'allonge de façon à baigner complètement le filtre. On chauffera de manière à maintenir la température du liquide aussi près que possible de son point d'ébullition. Si l'allonge est assez large, il s'établira un double courant, le liquide saturé descendant, et le liquide moins saturé montant. Pour terminer l'épuisement, on sortira l'allonge du liquide en la faisant glisser dans le bouchon; on portera ensuite à l'ébullition, de façon à laver le filtre et l'allonge avec le dissolvant pur provenant de la condensation.

Ce procédé ne peut s'appliquer qu'à de faibles quantités de substance à la fois.

Liquides. — S'il s'agit de séparer un liquide ou un solide en émulsion ou en suspension dans un autre liquide qui ne les dissout pas, on pourra opérer comme dans le premier cas, c'est-à-dire épuiser le tout au moyen d'un dissolvant qui ne dissolve que les premiers et qui soit très peu soluble ou insoluble dans l'autre liquide.

Par exemple, on a éthérifié un acide en présence d'un excès d'alcool, et l'on a précipité par un excès d'eau. L'éther s'est séparé à la surface ou au fond de la couche aqueuse. Comme on ne saurait recueillir la totalité du liquide par une simple décantation, on introduit le tout avec une certaine quantité d'éther dans un entonnoir à décantation (fig. 5), on agite énergiquement, on laisse reposer, et on ouvre le robinet pour permettre à la couche aqueuse, plus lourde, de s'écouler. Ce liquide aqueux sera traité une fois ou deux de la même façon, puis on réunira les extraits éthérés, on les lavera, s'il y lieu, avec un alcali ou un acide dilué, ensuite avec de l'eau, on les séchera sur du chlorure de calcium fondu ou sur du carbonate de potassium, et enfin on chassera l'éther par distillation.

Si l'on a affaire à une substance relativement soluble dans l'eau, les épuisements doivent être répétés tellement de fois qu'il vaut mieux avoir recours à l'*appareil à extraction continue*.

Cet appareil (fig. 6) se compose de deux parties : 1° l'appareil

à extraction et 2° l'appareil distillatoire. Le premier est constitué par un flacon de 2 litres monté comme une pissette. On y introduit la solution à épuiser après l'avoir concentrée autant que possible, puis le dissolvant, et l'on agite énergiquement en fermant le flacon par un bouchon ordinaire. Lorsque les deux liquides se sont séparés, on remplace ce bouchon par le dispositif que montre la figure, et on fait glisser dans le bouchon le tube plongeant, jusqu'à la position voulue pour que la solution puisse être complètement évacuée. On souffle doucement, et l'on recueille la solution dans une fiole, d'où on la transvasera dans l'entonnoir à robinet de l'appareil distillatoire. Celui-ci se compose d'un ballon de 500 cmc. dont le bouchon donne passage à un entonnoir à brome et à un tube coudé relié à un réfrigérant. Le réfrigérant doit être excellent; le bain dans lequel est chauffé le ballon est maintenu à 20° au-dessus du point d'ébullition du dissolvant; enfin le robinet de l'entonnoir sera ouvert de telle sorte que le liquide qui tombe dans le ballon ne soit jamais en excès, mais se vaporise immédiatement. On évite ainsi tout danger d'explosion dû à la surchauffe d'une grande quantité de dissolvant.

Fig. 5. — Entonnoir à décantation.

Cet appareil permet, comme on le voit, d'épuiser complètement une assez grande quantité de liquide avec peu de dissolvant. Il est très pratique pour les extractions au chloroforme, à l'éther, au sulfure de carbone, au benzène, etc.

Remarques générales. — Le choix d'un dissolvant est facile à faire pour un épuisement, avec un peu d'expérience. On prendra autant que possible un liquide bouillant à basse température, peu coûteux, et aussi insoluble que possible dans les liquides avec lesquels il pourra se trouver mêlé. L'éther répond assez bien à ces desiderata; toutefois *il se sépare très mal des solutions alcalines*, et devra alors être remplacé par le benzène. De

plus, comme il est assez soluble dans l'eau, on fera bien, une fois l'épuisement achevé, de soumettre les eaux mères à la distillation au bain-marie, afin d'en récupérer le plus possible. On effectuera cette opération par petites portions et dans un grand ballon, car le liquide mousse en général beaucoup.

D'une façon générale, on facilitera beaucoup l'épuisement d'une solution aqueuse en la saturant d'un sel minéral, car les solutions salines dissolvent beaucoup moins de matières organiques que l'eau pure ou acidulée. Si la liqueur ne ren-

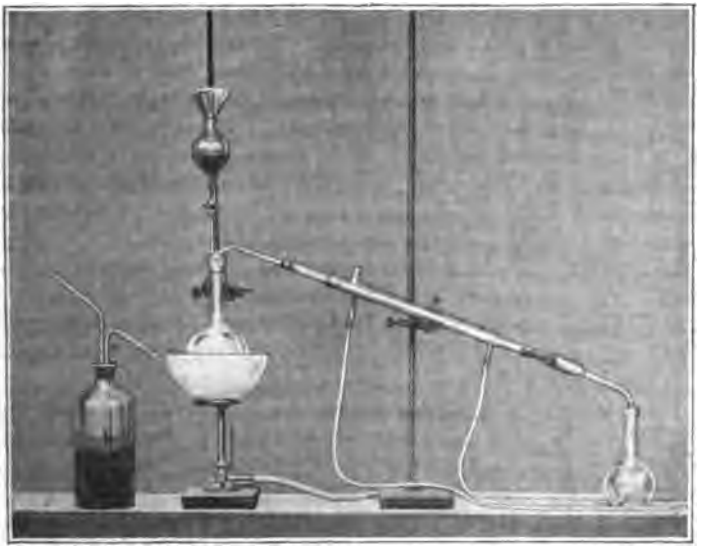


Fig. 6. — Appareil à extraction continue.

ferme que peu ou pas d'acide chlorhydrique, on se servira de sulfate d'ammonium. Sinon, on prendra du chlorure de calcium, ou du chlorure de potassium ou de sodium.

Il arrive souvent qu'en agitant une solution aqueuse avec un dissolvant organique, on précipite des matières résineuses qui restent en suspension dans la couche supérieure, et qui empêchent celle-ci de se séparer. Or il n'est pas toujours possible de filtrer le mélange sans perdre de la substance.

On peut dans ce cas essorer le mélange sur une plaque filtrante de Büchner en ayant soin de laver le résidu de matières résineuses resté sur la plaque filtrante avec une petite quantité du dissolvant organique employé pour l'épui-

sement. On arrive, par ce procédé, à effectuer rapidement les séparations les plus difficiles.

II. — Filtration.

La filtration consiste, comme on sait, à effectuer la séparation de matières liquides et solides, en retenant celles-ci au moyen d'une substance appropriée : papier, tissu de coton ou de laine, porcelaine dégourdie.

Les filtres en papier se confectionnent à plis ou sans plis. Quelques précautions doivent être observées dans l'emploi du filtre à plis : la pointe du filtre doit être enfoncée autant qu'il est possible dans la douille de l'entonnoir qui doit la supporter. Si l'on néglige cette précaution, une large surface de papier mouillé se trouve soutenir seule la charge du liquide et le filtre se déchire. Le meilleur mode de procéder consiste à introduire le filtre sans le déplier : la pointe pénètre alors bien à fond dans la douille. On le laisse ensuite s'ouvrir de lui-même, sous le poids du liquide que l'on y verse.

Lorsqu'on doit filtrer rapidement des quantités importantes de matière, on se sert d'un tissu de coton (calicot) ou de laine, que l'on tend sur un châssis rectangulaire, garni de clous sur sa face supérieure. On dispose le tissu de manière à ménager une poche assez profonde pour contenir le précipité.

Dans le cas de matières acides ou alcalines attaquant le papier ou la fibre végétale, on se servira comme matière filtrante d'amiante ou de coton de verre, que l'on tassera en couche mince dans le fond de l'entonnoir.

Sous le nom de *papier renforcé*, M. E.-E.-H. Francis a décrit un papier à filtrer obtenu en mouillant du papier ordinaire avec de l'acide nitrique d'une densité de 1,42. Après quelques instants on lave à l'eau : le papier a acquis par ce traitement une résistance comparable à celle du papier parchemin, sans que ses propriétés filtrantes soient notablement diminuées. Il a perdu environ un dixième de son diamètre, son poids a diminué, ainsi que les cendres. Il n'y a pas dans ce traitement formation de pyroxyle.

Ce papier renforcé possède une résistance à la traction décuple de celle du papier ordinaire : il peut être lavé et brossé dans l'eau comme du linge. Il convient donc parfaitement pour les filtrations où le précipité doit être détaché humide du filtre. Il se prête également bien aux filtrations à la trompe, évitant alors l'emploi du cône de platine. Enfin ces filtres se nettoient aisément et peuvent servir plusieurs fois.

FILTRATION SOUS PRESSION RÉDUITE. — On accélère la filtration en réduisant la pression au-dessous du diaphragme filtrant au moyen de la trompe.

Le dispositif le plus usité consiste en un entonnoir dont la douille pénètre dans un bouchon de caoutchouc qui ferme une fiole conique en verre épais (fig. 7).

Cette fiole porte à la partie supérieure une tubulure latérale à laquelle vient s'adapter le caoutchouc qui la relie à la trompe.

L'entonnoir est garni, soit d'un filtre en papier, dont la pointe est soutenue par un petit cône de platine, soit d'un filtre en papier renforcé décrit plus haut, soit d'un disque en porcelaine percé de petits trous (plaque de Witt).

Fig. 7. — Filtration sous pression réduite.

Si l'on se sert de cette plaque, on la recouvre avec deux rondelles de papier à filtre ordinaire, dont la première a exactement le même diamètre qu'elle, l'autre ayant un diamètre un peu supérieur (de 2 à 3 millimètres).

La trompe étant mise en action, on humecte les rondelles avec le liquide qu'il s'agit de filtrer, on applique sur le disque la première, puis la seconde, en les pressant avec les doigts de façon à boucher les interstices existant entre le bord du disque et la paroi de l'entonnoir. On obtient ainsi une fermeture qui permet à la dépression de s'établir. On verse alors la matière à filtrer. La filtration est très rapide, sauf dans le cas de précipités gélatineux qui bouchent les trous du papier. La filtration devient alors impossible.

Une autre disposition consiste à employer une cloche à douille posée sur une plaque de verre rodée. La communication avec

la trompe est établie par une tubulure latérale. La douille porte un bouchon dans lequel s'engage l'entonnoir. Le liquide filtré est recueilli dans un vase disposé convenablement au-dessous de l'entonnoir.

Le dispositif de l'entonnoir et de la plaque de Witt est avantageusement remplacé par la plaque filtrante de Büchner.

Fig. 8. — Plaque filtrante de Büchner.

Celle-ci se compose (fig. 8) d'un entonnoir de porcelaine dont le corps, de forme cylindrique, est fermé par une plaque percée de trous. Quelquefois cette plaque est mobile, le plus souvent elle est soudée au corps de l'entonnoir. On y dispose une rondelle de papier filtre ou de calicot fin, taillée de façon à en recouvrir complètement la surface.

La surface filtrante d'une plaque de Büchner est beaucoup plus grande à volume égal que celle d'un entonnoir conique avec plaque de Witt, ce qui permet à la fois une filtration plus rapide et un essorage plus parfait des précipités ou des cristaux.

Un léger inconvénient de ces plaques réside dans la difficulté de leur nettoyage. On arrive très bien au but en les immergeant

complètement pendant un jour ou deux dans l'acide sulfurique concentré, puis en les lavant à grande eau.

Filtration sous pression. — Lorsqu'on a besoin de filtrer de grands volumes de liquides, on emploie des appareils qui

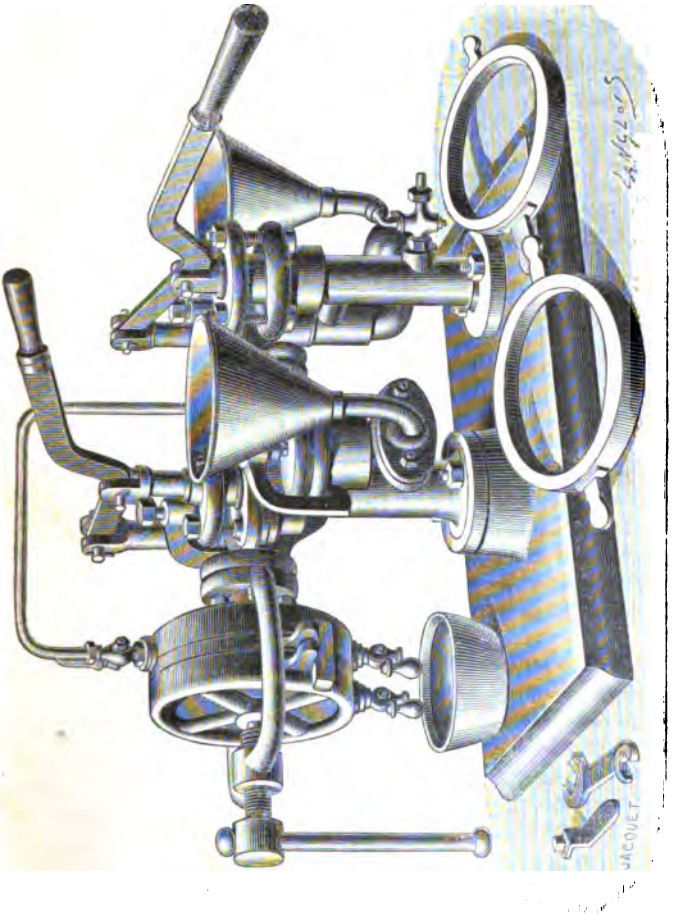


Fig. 9. — Filtre-presse du laboratoire.

sont des réductions des filtres-presses qu'utilise l'industrie. La substance filtrante n'est plus alors le papier, mais elle est constituée par des tissus plus résistants, tels que la toile, le molleton, la laine. La figure 10 représente un appareil fort pratique dont on comprend aisément le fonctionnement.

FILTRATION CHAUDE. — Si l'on doit filtrer des solutions saturées à chaud, il est indispensable d'empêcher que la cristalisation s'effectue au contact du filtre et des parois froides de l'entonnoir. Comme la cristallisation se produit surtout dans la douille de l'entonnoir, on la prévient en coupant cette douille. Si cet artifice n'est pas suffisant, on emploiera les *entonnoirs à filtration chaude*. On en trouve dans le commerce de différents modèles. En principe, ils se composent d'une enveloppe en cuivre qui épouse la forme de l'entonnoir (fig. 10). On y place de l'eau ou de l'huile, que l'on chauffe soit au moyen d'une petite grille annulaire, soit par l'intermédiaire d'un prolongement tubulaire soudé à la base de l'enveloppe.

Fig. 10. — Entonnoir à filtration chaude.

Dans les laboratoires où l'on dispose de vapeur d'eau, on enroule simplement autour de l'entonnoir un tube de cuivre ou de plomb dans lequel on fait circuler un courant de vapeur.

Pour séparer des cristaux fusibles à basse température, on a au contraire besoin de refroidir l'entonnoir. On peut se servir d'un appareil identique dans lequel on place de l'eau glacée ou du chlorure de méthyle. Suivant les besoins, il est très facile de réaliser la disposition la plus pratique.

Quand il s'agit de débarasser une matière cristallisée du liquide qui l'imprègne, on emploie avec avantage des essoreuses, modèles réduits des grands appareils qu'utilise l'industrie.

III. — Essorage.

On désigne sous le nom d'*essorage* l'opération qui consiste à exprimer d'un précipité solide, cristallisé ou non, l'excès de liquide qui l'imprègne.

On la réalise par l'emploi du vide, de la pression ou de la centrifugation.

Dans le premier cas on dispose la substance à essorer soit sur une plaque de Witt soit, beaucoup mieux, sur une plaque

filtrante de Büchner préalablement munie d'une rondelle de papier ou de calicot qu'on aura fait adhérer parfaitement en l'humectant du même liquide que celui qu'on veut éliminer. La plaque filtrante étant fixée sur une fiole à filtration rapide, comme l'indique la figure 8, on fait fonctionner la trompe et on continue son action jusqu'à ce que le liquide ne s'écoule plus.

Si l'on désire, à ce moment, laver le précipité ou les cristaux, on aura soin d'interrompre l'action de la trompe; puis avec une petite spatule de verre ou de platine on divisera la masse, on y ajoutera une petite quantité du liquide de lavage choisi en remuant avec la spatule de façon que la totalité du précipité soit bien imprégnée de ce liquide.

On essore alors à nouveau et l'on a soin finalement de tasser et de comprimer la substance dans l'entonnoir, soit au moyen d'une spatule, soit au moyen d'un bouchon de liège bien propre, de façon à pousser l'essorage aussi loin que possible.

L'emploi de la *pression* est avantageux dans certains cas où la nature du précipité ne se prête pas à son essorage à la trompe. Il permet aussi de pousser encore plus loin la dessiccation d'une substance déjà essorée sur le Büchner.

La substance est enveloppée dans plusieurs doubles de papier ou de calicot, de façon à en faire un paquet plat que l'on porte sur le plateau de la presse. On a soin que ce paquet soit un peu plus petit que le plateau. On donne alors la pression, d'abord très lentement, puis on augmente peu à peu et enfin on maintient la pression maxima pendant quelques minutes. La substance a pris le plus souvent l'aspect d'un gâteau aggloméré. On la divise soigneusement avec une spatule puis on l'enveloppe dans du papier propre et on la soumet de nouveau à l'action de la presse. On recommence ainsi autant de fois qu'il est nécessaire pour que le papier ne soit plus humecté par le liquide d'expression.

La *centrifugation* n'est employée avec avantage que si l'on a une quantité un peu considérable de matière à essorer. Elle s'effectue dans les turbines essoreuses semblables, en petit, à celles qui sont usitées dans l'industrie. Ces essoreuses se composent, en principe, d'un cylindre (en métal, en métal émaillé ou en porcelaine) dont la paroi latérale est percée d'un grand nombre de trous très fins. On y dispose la matière à essorer. Ce cylindre peut être animé d'un mouvement de rotation extrêmement rapide et la force centrifuge rejette contre la paroi toute la substance; le liquide seul s'échappe par les trous et peut être recueilli dans une enveloppe extérieure. On peut si

besoin est, appliquer contre la paroi cylindrique, et à l'intérieur, une bande de papier filtre ou de calicot qui, laissant filtrer le liquide, s'opposera à toute perte de substance solide.

IV. — Concentration des solutions.

La concentration des solutions s'effectue par *évaporation* ou par *distillation*.

La rapidité de l'évaporation est proportionnelle à la surface libre du liquide. On devra donc employer pour cette opération des vases larges et bas, des capsules de porcelaine ou, pour de faibles quantités de liquide, des vases de Bohême. L'opération se fait en général au bain-marie. On n'emploie la flamme directe que dans le cas de solutions aqueuses très étendues, pour commencer l'évaporation; mais on la termine toujours au bain-marie, car autrement on serait sûr de décomposer la matière organique.

Il ne tarde pas à se former, au contact du liquide, une atmosphère saturée de vapeurs et l'évaporation se ralentit. On la rend plus active en renouvelant constamment la couche d'air. Pour cela, on dispose au-dessus de la capsule un tube faisant avec la surface du liquide un angle d'environ 30°, et on le relie avec une trompe soufflante. Le jet d'air vient raser la surface du liquide en l'agitant, et entraîne les vapeurs au fur et à mesure de leur formation.

Lorsque le dissolvant à éliminer est un liquide, comme l'alcool, l'éther, la ligroïne, le benzène, outre l'intérêt qu'il y a à le récupérer, on ne peut songer à l'évaporer à l'air libre. On se sert alors d'un appareil distillatoire. On pousse la distillation jusqu'au départ de la majeure partie du dissolvant; on transvase alors le résidu dans un vase plat et on termine l'évaporation au bain-marie ou bien on abandonne à l'évaporation spontanée.

S'il y a intérêt à évaporer à température aussi basse que possible, on emploiera le vide, soit en abandonnant la substance sous la cloche qui sert à la dessiccation, soit en distillant le dissolvant dans un appareil tel que celui qui sera décrit au chapitre de la Distillation.

V. — Décoloration des solutions.

Le produit brut d'une réaction est en général plus ou moins coloré en brun ou en noir par des impuretés diverses. S'il est solide, on l'étendra encore humide avec une spatule sur une plaque ou sur une assiette de porcelaine poreuse, en l'écrasant

autant que possible; les matières étrangères seront peu à peu absorbées par l'excipient.

Ce procédé ne réussit pas toujours. Il faut alors avoir recours au noir animal.

Le noir que l'on trouve dans les laboratoires possède, en général, un pouvoir décolorant assez faible, et de plus il est trop pulvérisé. Il faudra donc en employer des quantités assez notables.

La substance colorée sera dissoute dans un dissolvant approprié (eau, alcool, éther) et additionné de noir animal. Certains auteurs conseillent de chauffer le liquide à l'ébullition. Cependant, la décoloration s'effectue souvent bien mieux à froid, et elle exige une moins grande quantité de noir.

On fera autant que possible un essai préalable sur une portion de la liqueur, pour se rendre compte approximativement des quantités que l'on doit employer, puis l'on traitera le reste de la dissolution. L'opération pourra être faite avantageusement dans un verre à pied; on agitera constamment la masse avec une baguette de verre, jusqu'à ce que la décoloration soit complète. On filtrera ensuite à la trompe, et on lavera deux ou trois fois le résidu avec de petites quantités de dissolvant.

La décoloration d'une solution ou d'un liquide n'est pas nécessaire lorsque la substance peut être distillée. Il arrive souvent aussi qu'une solution assez fortement colorée laisse déposer des cristaux presque blancs.

VI. — Cristallisation.

La cristallisation peut avoir pour objet, non seulement de purifier un corps ou de le séparer d'un autre, mais aussi de l'obtenir en cristaux assez bien formés pour pouvoir être ensuite déterminés au goniomètre.

Dans ce dernier cas, on ne pourra donner que des préceptes généraux, car l'obtention de beaux cristaux est souvent un effet du hasard plutôt que le résultat d'un tour de main.

Cristallisation d'un composé impur. — Pour purifier une substance impure, on la fera cristalliser dans un dissolvant où les impuretés seront, ou beaucoup plus solubles ou beaucoup moins solubles que le corps lui-même.

De plus, le dissolvant devra remplir plusieurs conditions qui sont : d'être modérément volatil (de 35 à 150°); de ne dissoudre que peu de substance à froid et d'en dissoudre une notable

quantité à chaud ; de ne réagir d'aucune manière sur le composé dissous ; de ne pas présenter de diminution brusque de la solubilité à une certaine température.

Dans bien des cas, on aura avantage à se servir d'un mélange de deux dissolvants ; on dissoudra alors la substance soit dans le mélange, soit dans le dissolvant où elle est le plus soluble, pour ajouter ensuite l'autre dissolvant jusqu'à formation d'un trouble permanent. Toutefois cette dernière opération doit être faite à une température assez basse pour que la substance dissoute se dépose à l'état solide, et non à l'état surfondu.

La cristallisation peut être effectuée *par refroidissement* ou *par évaporation*. Le premier procédé doit être employé à l'exclusion du second, chaque fois qu'il s'agira de purifier un produit, la deuxième méthode ne devant s'appliquer qu'à une substance absolument pure.

La cristallisation par refroidissement peut être effectuée théoriquement avec tous les dissolvants ; on choisira cependant de préférence l'éther, la ligroïne, l'acétone, les alcools méthylique et éthylique, le benzène et l'eau et on rejettera au contraire les carbures et les alcools supérieurs qui donnent souvent lieu à la formation de dépôts sirupeux ou mal cristallisés.

On se rendra compte avant tout de la solubilité de la substance dans les dissolvants usuels. A cet effet, on disposera dans des tubes à essais des quantités approximativement égales de substance, en les recouvrant de dissolvant. Si celui-ci possède à froid une action dissolvante notable, il ne pourra être utilisé que pour une cristallisation par évaporation. On chauffera ensuite à l'ébullition, on filtrera les liqueurs sur des verres de montre et l'on évaporera soit à froid, soit au bain-marie, de façon à pouvoir comparer les résidus. On choisira le ou les dissolvants qui dissolvent le plus de substance à chaud, et qui l'abandonnent le plus facilement par refroidissement à l'état cristallisé.

Ce choix étant fait, on introduit la substance dans un ballon rond, de capacité telle qu'il ne soit rempli qu'aux deux tiers lorsqu'on aura ajouté la quantité de dissolvant suffisante pour tout dissoudre ; ce dissolvant est introduit par petites portions jusqu'à ce que la dissolution soit complète. De cette façon, on évite d'ajouter de trop grandes quantités de liquide, qui empêcheraient la cristallisation de s'effectuer après refroidissement.

Si l'ébullition du liquide doit être courte, on condensera suffisamment les vapeurs en adaptant au ballon un tube en

verre mince d'environ 80 centimètres de longueur; sinon on se servira d'un réfrigérant.

La dissolution étant opérée, on filtre la liqueur bouillante sur un filtre à plis, soit dans un entonnoir coupé, soit dans un entonnoir à filtration chaude (Voy. FILTRATION). On recueille le liquide filtré dans un ballon ou une fiole, mais *jamais* dans un vase ouvert, et on laisse la cristallisation s'effectuer d'elle-même par refroidissement. Celui-ci doit être assez rapide pour que les cristaux soient petits, sans cependant que la liqueur se prenne en masse.

Si le dépôt des cristaux ne s'effectue pas assez rapidement, on pourra l'accélérer en refroidissant le récipient au moyen d'un courant d'eau. On peut aussi provoquer la cristallisation en ensemençant la liqueur avec une portion de la substance solide. Mais, avec les composés organiques, ce procédé ne réussit la plupart du temps que lorsque la solution est fortement sursaturée; la cristallisation se produit alors trop vite et fournit une matière impure.

Dans le cas où le dépôt des cristaux serait trop rapide, on pourra chauffer de nouveau la liqueur filtrée en ajoutant un peu du dissolvant jusqu'à dissolution complète, et laisser ensuite refroidir très lentement, par exemple en plaçant le ballon dans un bain-marie chaud.

Une fois la cristallisation achevée, ce qui exige souvent plusieurs heures, ou décante rapidement les eaux-mères et on essore le produit sur une plaque de Witt ou sur un entonnoir en porcelaine sans chercher à conserver la forme des cristaux, puis on lave le produit plusieurs fois avec de petites quantités de dissolvant pur, en suivant les prescriptions indiquées à la page 27. En aucun cas il ne faudra laisser égoutter les cristaux dans le ballon même, sous peine de souiller ceux-ci par le résidu d'évaporation des eaux-mères.

La cristallisation par évaporation doit être employée surtout lorsqu'on veut obtenir de beaux cristaux. Elle peut être accélérée en plaçant la solution dans une cloche, sur un déshydratant (acide sulfurique, chlorure de calcium, chaux vive), et en faisant le vide dans l'appareil; on arrêtera l'opération lorsque la moitié ou les deux tiers de la substance se seront déposés. On enlèvera soigneusement les croûtes qui peuvent surnager ou être attachées au bord du récipient, et l'on égouttera les cristaux sur une plaque de Witt en recueillant le liquide dans un vase à filtration rapide (Voy. FILTRATION).

Dans le cas d'un corps hygroscopique ou déliquescent, ces

opérations devront être effectuées très rapidement, et la dessiccation sera faite dans le vide sur une plaque poreuse.

Les eaux mères, réunies aux eaux de lavage, seront évaporées ou réduites par distillation, de façon à obtenir une deuxième, puis une troisième cristallisation. On devra toutefois prendre garde que l'on obtient ainsi des fractions de moins en moins pures, car les impuretés s'accumulent dans les eaux mères.

Si ces impuretés sont moins solubles que la substance à purifier, elles se déposeront d'abord ; cela nécessitera une deuxième, peut-être une troisième filtration. De même, lorsqu'on se sert d'un mélange de deux dissolvants comme il a été dit plus haut, il arrive souvent que les premières portions ajoutées du deuxième liquide précipitent des matières résineuses; ces matières seront séparées par filtration à la trompe.

CRISTALLISATION FRACTIONNÉE. — La cristallisation fractionnée s'applique au cas où l'on a affaire à un mélange de deux ou de plusieurs substances possédant des solubilités voisines.

Si l'on se propose simplement d'isoler à l'état de pureté le constituant le moins soluble, il suffira de soumettre la masse à un très grand nombre de cristallisations simples dans un même dissolvant, en employant chaque fois une quantité décroissante de ce dernier, de sorte qu'il reste toujours un tiers ou un quart du produit en solution; on arrivera finalement à obtenir un dernier dépôt homogène.

Mais en général, on cherche à retirer du mélange le plus possible de chacun des constituants à l'état pur. Pour y arriver, on emploiera de préférence la cristallisation alternée, dont voici le principe :

Soient 2 corps A et B, dont les solubilités dans 2 dissolvants différents seront représentées respectivement par a, a', b et b'; supposons les 2 solvants choisis de façon que les rapports $\frac{a}{b}$ et $\frac{a'}{b'}$ soient aussi différents que possible. Faisons cristalliser le mélange des corps A et B dans le liquide auquel correspond la plus grande différence de solubilité, en opérant de façon que le composé le plus soluble, B par exemple, reste en solution, la liqueur n'étant pas saturée par rapport à lui. Nous obtiendrons ainsi un premier dépôt constitué par le composé A à peu près pur. Concentrons ensuite les eaux-mères, et isolons après chaque concentration les cristaux formés; il arrivera qu'après 2 ou 3 opérations, le dédoublement ne se fera plus, parce que le résidu sera constitué par des quantités des corps A et B qui

seront à peu près dans le rapport de leurs solubilités ; les dépôts ne seront plus homogènes.

Éliminons alors totalement le solvant n° 1 et dissolvons le résidu dans une certaine quantité du solvant n° 2. La différence des solubilités étant moindre dans ce dernier, la solution va se trouver sursaturée par rapport au corps B, tandis qu'elle ne sera pas encore saturée par rapport à A. Des concentrations successives vont donc nous permettre d'isoler un certain nombre de fractions à peu près pures de B jusqu'au moment où la composition du résidu sera représentée sensiblement par le rapport $\frac{a'}{b'}$. Nous éliminerons alors le solvant n° 2, et nous recommencerons la même série d'opérations avec le solvant n° 1, et ainsi de suite, jusqu'à ce que le résidu devienne trop faible pour être manipulé commodément. Bien entendu, il sera généralement nécessaire de soumettre séparément les diverses fractions de A et de B à une ou deux nouvelles cristallisations de façon à en achever la purification.

Cette méthode s'applique avantageusement, entre autres exemples, à la séparation des éthers *o* et *p* nitrocinnamiques obtenus simultanément dans la nitration du cinnamate de méthyle. Les dissolvants choisis seront l'alcool et l'acétone, la différence de solubilité étant beaucoup plus grande dans le premier dissolvant que dans le second.

Il existe d'autres procédés de cristallisation fractionnée. Ainsi, on peut, dans certains cas, préparer une dissolution sursaturée des deux constituants et amorcer la cristallisation de l'un d'eux par un germe. Cette méthode est utilisée surtout pour les dédoublements de racémiques.

On peut aussi dissoudre le mélange des deux substances dans un dissolvant commun à toutes deux, et précipiter ensuite des fractions successives par l'adjonction d'un autre dissolvant dans lequel les deux substances seront beaucoup moins solubles. Dans ce cas, la substance qui se trouve en plus grande proportion dans le mélange se précipitera la première.

Au cas où aucune de ces méthodes ne pourrait être appliquée, on tâcherait d'obtenir des cristaux aussi volumineux que possible, et on les trierait ensuite à la loupe. Enfin, comme dernière ressource, on aura recours à des procédés chimiques pour effectuer la séparation, c'est-à-dire que dans le cas de deux acides, par exemple, on transformera ceux-ci en éthers cristallisables, qu'on fractionnera, et l'on saponifiera ensuite chaque fraction.

Cristallisation des matières sirupeuses. — Il arrive fréquemment qu'on obtient, par évaporation d'une solution, un résidu sirupeux qui ne cristallise pas, à cause de la présence d'une trop grande quantité d'impuretés. Dans un pareil cas, on cherchera à provoquer la solidification soit par l'adjonction d'un germe, soit en refroidissant la masse à aussi basse température que possible (mélange de sel et de glace, chlorure de méthyle, etc.).

On arrive souvent au résultat voulu en étendant le sirop sur une plaque poreuse, et en plaçant celle-ci sous une cloche où l'on fait le vide. Au bout d'un temps assez court, la majeure partie du liquide est absorbée par la plaque, tandis que le restant s'est solidifié et peut alors être obtenu cristallisé par les procédés habituels.

Obtention de cristaux mesurables. — Pour obtenir des cristaux mesurables et bien formés, il faut que la cristallisation s'opère lentement et par évaporation spontanée.

On choisira donc un dissolvant dans lequel la substance soit assez soluble à froid, et l'on préparera une dissolution à peu près saturée. Cette dissolution sera placée dans un cristallisoir qu'on recouvrira d'une feuille de papier à filtrer et qu'on abandonnera dans un endroit tiède, à l'abri de toute variation brusque de température et de toute commotion.

Le dissolvant devra être choisi après de nombreux essais préliminaires effectués sur un verre de montre; on prendra de préférence l'eau, l'alcool méthylique ou éthylique, le chloroforme et l'acétone; le benzène est moins à recommander.

Si l'on se sert de mélanges, on aura soin de choisir des liquides miscibles en toutes proportions. On prendra, par exemple, l'eau avec l'alcool ou avec l'acide acétique; la ligroïne et l'éther avec le chloroforme ou le benzène, etc. L'expérience personnelle peut d'ailleurs seule servir de guide dans chaque circonstance particulière.

Les cristaux séparés de la solution par décantation seront débarrassés des eaux mères par un essuyage soigneusement fait avec du papier de soie. Il faut éviter en effet de les laisser se recouvrir des efflorescences que ne manquerait pas de provoquer l'évaporation du liquide.

VII. — Sublimation.

Cette méthode de purification des corps solides volatils consiste à obtenir des cristaux par refroidissement de la

vapeur. Elle est applicable aux substances qui ont une tension de vapeur sensible à une température très voisine de leur point de fusion. C'est le cas par exemple de l'iode, du camphre, qui, chauffés, se volatilisent sans avoir pris au préalable l'état liquide. Quand le corps a une tension de vapeur appréciable à la température ambiante, une faible élévation de température en un point suffit à produire la sublimation. Dans les collections, les flacons renfermant le camphre, l'iodure d'éthylène, le chlorure d'iode, sont tapissés de cristaux du côté exposé à la fenêtre, quand la température de la pièce est plus élevée que celle du dehors.

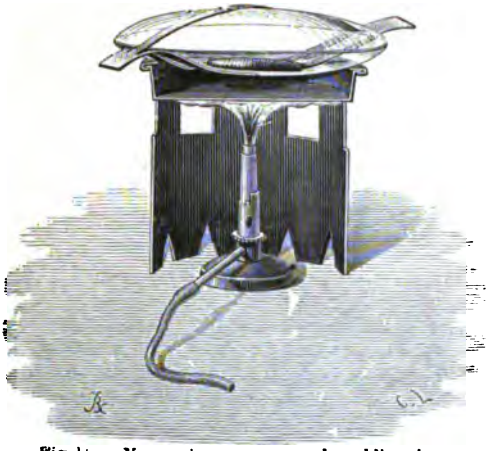


Fig. 11. — Verres de montre pour la sublimation.

Un appareil à sublimation se compose de deux parties : un générateur de vapeur où la substance est chauffée à la température juste nécessaire pour produire la vaporisation et une paroi froide où s'effectue la condensation. Pour de petites quantités de matière, on emploie deux verres de montre de même diamètre, réunis par les bords et maintenus l'un contre l'autre au moyen d'une bride en clinquant. Pour des

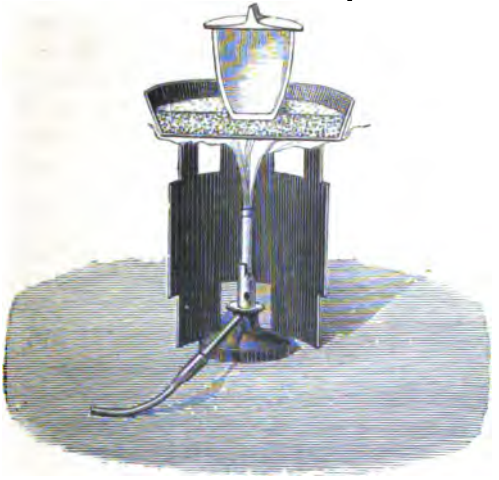


Fig. 12. — Creuset pour la sublimation.

quantités plus importantes, on prend un creuset de porcelaine que l'on bouche en plaçant sur l'ouverture une feuille de papier à filtre et en enfonçant par-dessus le couvercle. On refroidit au besoin le couvercle au moyen de rondelles de papier à filtre que l'on imbibe d'eau avec une pissette. La matière est placée sur le verre de montre inférieur ou dans le fond du creuset. Elle peut être recouverte d'une rondelle de papier à filtre qui a pour mission de filtrer les vapeurs. On chauffe très lentement sur un petit bain de sable. L'opération terminée, on trouve le verre de montre supérieur, ou la feuille de papier intercalée entre le couvercle et le creuset, ainsi que les parois du creuset lui-même couvertes de cristaux. On purifie ainsi l'oxalate de méthyle, l'anthracène, l'alizarine, l'anthraquinone, etc.

VIII. — Dessiccation.

A. Corps solides.

La dessiccation s'effectue par différents procédés. Celui qui consiste à chauffer la substance à une température suffisante pour que la partie volatile soit éliminée est le plus simple. On emploie à cet effet des *étuves*.

Une étuve est constituée par une caisse en cuivre à double paroi, entourant l'enceinte dans laquelle on dispose, sur des tablettes, les substances à dessécher. Dans l'enveloppe extérieure, on place, suivant la température que l'on veut obtenir, de l'eau ou de l'huile. Dans le premier cas, l'étuve est surmontée d'un serpentin réfrigérant dans lequel viennent se condenser les vapeurs; si le liquide employé est de l'huile, un thermomètre plongeant à l'intérieur du bain en fait connaître la température. Le liquide est chauffé par une petite rampe de gaz. La porte est percée d'une ouverture munie d'un papillon qui permet de régler le courant d'air qui circule à l'intérieur, appelé par une petite cheminée.

On a imaginé un certain nombre de *régulateurs* très ingénieux qui permettent de maintenir rigoureusement constante la température d'une étuve à huile.

Les étuves que l'on construit ordinairement perdent par rayonnement une forte quantité de chaleur. Elles sont, en été, une cause de gêne dans le laboratoire. De plus, les becs employés brûlent incomplètement le gaz, et les produits de cette mauvaise combustion, auxquels on n'a ménagé aucune issue, viennent vicier l'air. C'est pour éviter ces inconvénients que M. Friedel a fait construire pour les laboratoires de la

nouvelle Sorbonne des étuves d'un modèle particulier. L'étuve est entourée d'une seconde enveloppe en tôle dans laquelle circulent les gaz de la combustion qu'une cheminée emmène à l'extérieur. Sur la paroi supérieure, se trouve une couche de sable qui diminue la perte par rayonnement et qu'on peut utiliser comme bain de sable.

Une disposition ingénieuse d'étuve à eau est celle qui consiste à utiliser le chapiteau de l'alambic qui sert à la préparation de l'eau distillée.

Si la matière que l'on veut dessécher ne peut être chauffée sans inconvénient, on opère la dessiccation à la température ordinaire. Pour cela on emploie une cloche à douille reposant sur un plan de verre rodé, ou bien les appareils spéciaux connus sous le nom de *dessiccateurs*.

On prend comme substance desséchante, s'il s'agit d'enlever de l'eau ou de l'alcool, le chlorure de calcium ou l'acide sulfurique. C'est ce dernier qui convient le mieux. On place de l'acide ordinaire, à 66° B., dans un large cristallisoir, si l'on emploie une cloche, ou simplement dans le fond du dessiccateur. Il faut se rappeler que l'absorption de la vapeur d'eau n'a lieu que par la surface de l'acide. Rien ne sert donc d'employer une grande quantité de ce dernier : il suffit d'en verser sur une hauteur d'environ 1 centimètre et de le renouveler lorsqu'il est hydraté. On atténuera ainsi la gravité des accidents causés par les projections d'acide qui se produiraient si la cloche venait à se rompre quand on y fait le vide.

M. Brühl a proposé de placer la substance desséchante à la partie supérieure de l'appareil. Cette disposition est plus rationnelle, car l'air humide, plus léger, gagne toujours le sommet; elle permet une dessiccation plus rapide, mais elle est moins pratique et ne semble pas avoir été adoptée, du moins en France.

Si l'on veut absorber des vapeurs de benzène, d'éther de pétrole ou d'autres hydrocarbures, on réussira bien en remplaçant l'acide sulfurique par des fragments de paraffine ou des vieux bouts de tube de caoutchouc.

On accélère la dessiccation en faisant le vide dans l'appareil, ce qui facilite la formation des vapeurs. On dispose alors dans la douille de la cloche un tube à robinet qui permet de la relier avec la trompe à eau.

Si la substance est imprégnée d'un acide volatil, chlorhydrique, acétique, on placera à côté de l'acide sulfurique un

autre vase contenant de la chaux qui absorbera les vapeurs acides [1].

Enfin, pour les corps qui retiennent énergiquement le dissolvant, on combinera l'action de la chaleur et celle du vide. La substance sera placée dans un tube ou dans un ballon muni d'une rentrée d'air (voyez *Distillation*) et chauffée dans un bain-marie ou dans un bain d'huile.

B. Corps liquides ou solutions.

La dessiccation des liquides et des solutions s'effectue en mettant ces derniers en contact avec une substance avide d'eau.

Le choix de la substance desséchante dépend essentiellement de la nature du corps à dessécher. Elle doit remplir deux conditions essentielles qui sont : 1° de ne pas être soluble dans le liquide en expérience; 2° de ne pas contracter de combinaison avec lui. On est cependant obligé quelquefois, comme nous le verrons, de passer outre à cette dernière condition.

Les substances les plus employées pour la dessiccation des liquides sont : le *chlorure de calcium fondu*, les *sulfates anhydres de sodium et de magnésium*, le *carbonate de potassium sec*, la *potasse sèche*, la *baryte anhydre*, le *sodium*.

L'emploi du *chlorure de calcium* est certainement le plus fréquent. Il est tout indiqué lorsqu'il s'agit de dessécher une subtance neutre. On devra faire attention, toutefois, à ce fait que le chlorure de calcium forme volontiers des combinaisons doubles, par exemple avec les alcools et avec les amines, et qu'il ne peut être employé dans ces cas. On ne l'emploiera pas non plus pour dessécher un acide. D'autre part, il arrive que le chlorure de calcium commercial, fondu ou desséché, est un peu alcalin. On évitera donc de s'en servir lorsqu'il s'agit d'un liquide sensible aux alcalis, une aldéhyde par exemple.

Le *sulfate de sodium anhydre*, obtenu par dessiccation du sel cristallisé, rend de bons services dans presque tous les cas. Il est parfaitement neutre et ne forme jamais de combinaisons

1. Le débutant doit être mis en garde contre une erreur dans laquelle il manque rarement de tomber. Ayant disposé son appareil dessécheur, cloche ou dessiccateur, il laisse fonctionner la trompe pendant des heures. Consommation d'eau inutile, car une fois la dépression établie dans l'appareil, s'il n'y a pas de rentrée d'air, elle doit se maintenir, puisque l'acide sulfurique absorbe les vapeurs d'eau qui se dégagent. En laissant subsister la communication avec la trompe, on use inutilement son acide sulfurique à absorber la vapeur d'eau que celle-ci émet continuellement.

doubles. Sa puissance de dessiccation est cependant moindre que celle du chlorure de calcium et il est impuissant à déshydrater les liquides qui forment avec l'eau des hydrates, comme c'est le cas pour certains alcools et pour certaines bases.

Le *sulfate de magnésium* se comporte comme celui de sodium. Le *carbonate de potassium* est surtout employé pour dessécher les alcools, les cétones et les bases.

La *potasse sèche* est la substance de choix lorsqu'il s'agit de dessécher une base. Il arrive cependant que certaines bases forment avec l'eau des hydrates que la potasse ne dissocie pas. On obtiendra alors une dessiccation totale par l'action de la *baryte anhydre*, employée à chaud s'il y a lieu.

La baryte anhydre sert aussi à déshydrater les alcools, bien qu'elle forme souvent des combinaisons avec eux. Dans ce cas on emploie une quantité limitée de baryte et l'on perd une partie du liquide pour être assuré de la dessiccation du reste.

Le *sodium* est employé pour la dessiccation des carbures, des éther-oxydes, des bases de la série grasse. Ce métal est introduit dans le liquide à dessécher, soit sous forme de minces lamelles, soit mieux, sous forme de fils.

Pour dessécher un liquide, on introduit le déshydratant choisi, soit en poudre, soit en menus fragments et on laisse en contact quelques heures. On filtre alors dans un flacon sec et on ajoute une nouvelle quantité de matière desséchante. On procède ainsi jusqu'à ce que la dernière portion du corps desséchant reste inaltérée après un contact de plusieurs heures avec le liquide à dessécher. Il y a avantage, en général, à renouveler plusieurs fois la substance desséchante plutôt qu'à en employer de suite une grande quantité.

Souvent, lorsqu'on a une petite quantité de liquide à sécher et qu'on ne veut pas perdre les quelques gouttes qui imprègnent le corps déshydratant, on dilue ce liquide avec un solvant convenablement choisi et dont on pourra le séparer facilement; ce même solvant, préalablement bien desséché, sert à laver le filtre et la substance desséchante lors de chaque filtration. Cette pratique offre, en outre, l'avantage de mieux assurer la dessiccation dans les cas, fréquents, où l'on a affaire à des liquides un peu visqueux. Elle est également applicable au cas d'un corps solide dissous.

IX. — Distillation.

L'opération de la distillation consiste à réduire par l'action de la chaleur un corps en vapeurs, que l'on condense ensuite par refroidissement. Elle sert à séparer un corps volatil des matières fixes qui l'accompagnent.

La *distillation fractionnée* permet la séparation de matières volatiles dont les points d'ébullition sont différents.

DISTILLATION PROPREMENT DITE. — *Distillation sous la pression normale.* — Le plus ancien appareil distillatoire est la cornue, l'ancienne *retorte* des alchimistes. Son emploi est peu fréquent comme appareil distillatoire proprement dit dans les laboratoires de chimie organique. On lui préfère un ballon muni d'un tube à dégagement, soit mobile et traversant le bouchon, soit soudé au col même du ballon. Les figures 6 et 13 montrent ces deux dispositions.

Ce ballon sera chauffé, suivant les cas, soit au bain-marie, soit au bain d'huile, soit sur une toile métallique; mais, dans tous les cas, on ne devra jamais négliger d'introduire dans le liquide quelques fragments de brique ou de biscuit poreux, ou encore une cloche de Gernez, destinés à régulariser l'ébullition. Lorsqu'on ne prend pas cette précaution, il se produit souvent des soubresauts violents qui risquent de briser le ballon, ou des ébullitions soudaines qui entraînent une partie du liquide dans le réfrigérant.

L'appareil de condensation varie suivant les liquides sur lesquels on opère. Pour les liquides très volatils, dont la condensation demande une large surface réfrigérante, on emploie quelquefois un serpentin de verre ou de métal traversant un vase où circule de l'eau que l'on refroidit au besoin par addition de glace. Mais l'appareil le plus usité est le réfrigérant imaginé par Liebig. Il se compose de deux tubes concentriques disposés comme le montre la figure 13. Dans l'espace annulaire circule un courant d'eau froide que l'on obtient en reliant par un caoutchouc la tubulure inférieure à un robinet placé sur la canalisation du laboratoire. L'eau qui a circulé sort par la tubulure supérieure et est évacuée par l'intermédiaire d'un caoutchouc.

Le tube intérieur doit être d'un large diamètre et en verre mince, afin d'assurer une bonne condensation. Il se compose en général d'un tube large auquel on soude un tube de plus

faible diamètre. On façonne en biseau l'extrémité de ce dernier, afin de faciliter l'écoulement des gouttes. S'il s'agit de liquides neutres et très volatils, éther, alcool, benzène, il y a intérêt à employer un tube de métal, cuivre, plomb ou étain, dont la meilleure conductibilité assure une condensation plus parfaite.

Ce tube intérieur est relié à l'appareil distillatoire par l'intermédiaire de bouchons de liège ou de caoutchouc, suivant la nature du liquide en expérience. On recueille le liquide condensé à l'autre extrémité, soit en inclinant le récipient, soit en intercalant un tube intermédiaire coudé qui permet de maintenir le récipient vertical.

Parmi toutes les formes de réfrigérants que l'on a proposées, nous devons mentionner le réfrigérant de M. Bidet, à cause de sa grande puissance. La disposition ordinaire s'y trouve renversée, l'eau circulant à l'intérieur du système annulaire et les vapeurs à l'extérieur. La surface réfrigérante se trouve ainsi largement augmentée, et l'action de l'air vient s'ajouter à celle de l'eau.

Le réfrigérant de M. Vigreux possède également une puissance de condensation considérable. Sa disposition générale est la même que celle du réfrigérant de Liebig, mais le tube intérieur porte des enfoncements formant des pointes dirigées vers le centre; il présente l'aspect du tube à distillation fractionnée du même auteur (voir fig. 17).

Si le point d'ébullition du liquide dépasse 130°, on doit rejeter le réfrigérant à eau. Outre qu'il est inutile d'employer dans ce cas une réfrigération intense, l'afflux de vapeurs à haute température contre une paroi froide en verre amènerait probablement la rupture de celle-ci. On emploie alors un simple tube mince en verre, d'une longueur de 50 à 60 centimètres; la réfrigération est opérée par l'air, et elle est très suffisante.

Enfin au-dessus de 200°, pourvu que l'on n'ait pas à distiller des masses trop fortes de liquide, on peut supprimer tout réfrigérant. La condensation s'opère sur les parois du tube abducteur et du récipient.

Dans certains cas, lorsqu'on distille de petites quantités de liquide, on peut, au lieu d'employer un réfrigérant, se servir comme récipient d'un second ballon à distiller (suivant un dispositif analogue à celui de la fig. 14) que l'on refroidit par un filet d'eau continu. Le ballon récipient est alors disposé au-dessus d'un entonnoir dont la douille est munie d'un caoutchouc et qui sert à recueillir et à évacuer l'eau de réfrigération.

Distillation sous pression réduite. — Lorsque l'action de la chaleur provoque une décomposition du liquide, on peut abaisser notablement la température d'ébullition en opérant sous pression réduite. Le vide nécessaire est obtenu au moyen de la trompe à eau dont sont pourvus tous les laboratoires possédant une pression d'eau suffisante.

Les vases destinés à tenir le vide doivent naturellement être choisis résistants. Les ballons d'épaisseur moyenne conviennent

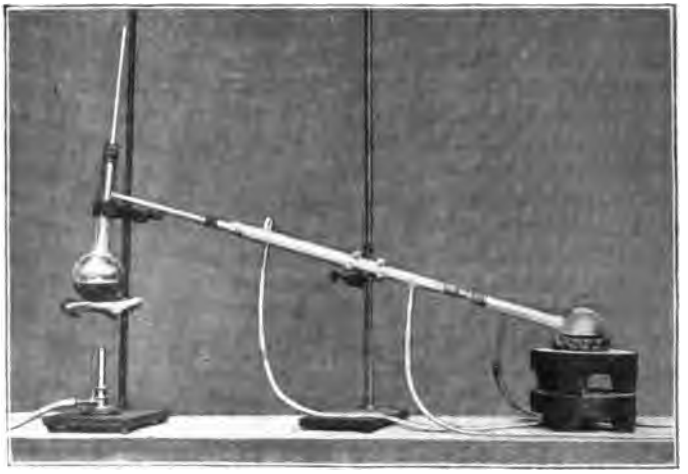


Fig. 13. — Distillation sous pression réduite.

bien pour cet usage; les fioles à fond plat doivent être rejetées, leur forme ne leur donnant pas une résistance suffisante.

On relie la trompe au récipient où se condensent les vapeurs au moyen de caoutchoucs entoilés spéciaux. On intercale entre les deux un manomètre à mercure qui indique la pression existant à l'intérieur de l'appareil.

Les manomètres employés sont de deux sortes. Un simple tube d'un diamètre de 5 à 6 millimètres, plongeant dans un vase contenant du mercure, et placé devant une échelle graduée en millimètres constitue le plus simple des manomètres. Il convient dans ses indications de tenir compte de la pression barométrique du moment.

On construit également des manomètres qui indiquent la pression absolue. Analogues au manomètre tronqué des machines pneumatiques, ils sont constitués par un tube recourbé

en U. Une branche est fermée, l'autre communique avec les appareils. Du mercure remplit toute la branche fermée et une partie de la branche ouverte. Lorsque le vide s'établit, le mercure descend dans la première et monte dans la seconde.

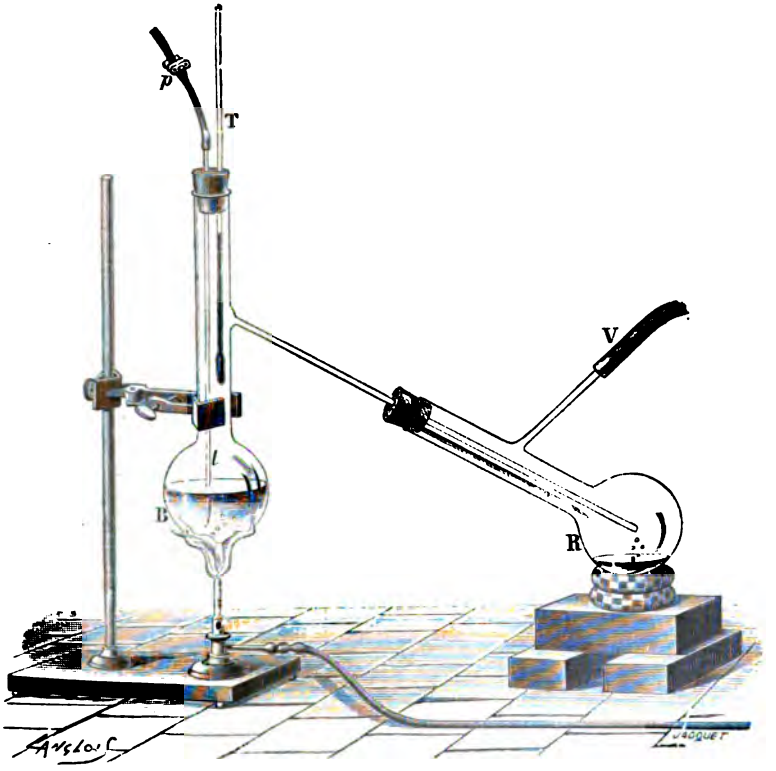


Fig. 14. — Distillation sous pression réduite avec rentrée d'air.

La valeur de la pression est donnée par la distance entre les deux niveaux.

Avec ce dispositif, on doit prendre de minutieuses précautions pour éviter toute introduction d'air ou de liquide volatil dans la branche fermée. Il se forme alors dans cette branche une chambre de vapeur, et les indications de l'appareil n'ont plus aucune valeur.

Les figures 13 et 14 montrent la disposition de deux appareils employés pour distiller sous pression réduite. Dans la pre-

mière, le liquide étant assez volatil, on a utilisé un réfrigérant à eau. Dans la seconde, le réfrigérant a été supprimé, le tube abducteur débouche dans un second ballon tubulé relié au manomètre. C'est le cas le plus général.

Qu'il s'agisse de distiller sous la pression normale ou dans le vide, le ballon générateur est chauffé soit dans un bain-marie, soit dans un bain d'huile, soit directement à la flamme d'un brûleur de Bunsen que l'on tient à la main, et que l'on fait tourner de manière à envelopper le ballon tout entier avec la flamme et à éviter les surchauffes locales qui ne manqueraient pas de se produire, surtout avec les liquides un peu huileux, dont l'ébullition n'est pas régulière. On facilite l'ébullition dans le premier cas en plaçant dans le liquide des fragments de brique ou de pierre ponce, ou de petits fragments de tubes capillaires de verre. Si l'on distille dans le vide, on pratique une *rentrée d'air*. Pour cela, on ajuste dans le bouchon du ballon, à côté du thermomètre, un tube de verre portant un prolongement étiré à la lampe. Cette partie étirée plonge dans le liquide et doit être assez capillaire pour que la rentrée d'air, suffisante pour agiter le liquide et régulariser l'ébullition, ne diminue sensiblement pas le vide à l'intérieur de l'appareil.

La trompe à eau, presque toujours employée dans la pratique courante des laboratoires, ne permet guère, dans les meilleures circonstances, d'obtenir des pressions inférieures à 10 millimètres de mercure. Bien que ce vide soit suffisant dans la grande majorité des cas, on peut avoir intérêt quelquefois, à distiller sous une pression encore plus basse. Dans ce cas, on utilisera le vide produit par la trompe à mercure.

Ici, des précautions minutieuses seront nécessaires pour assurer l'étanchéité de l'appareil qui devra être construit si possible entièrement en verre soudé ou tout au moins soigneusement mastiqué. Bien entendu, il ne saurait être alors question de rentrée d'air, et l'ébullition du liquide sera plus pénible. On remédiera autant que possible à cet inconvénient en plaçant dans le ballon une quantité assez notable de rognures de platine ou de fragments de verre.

On peut éviter l'emploi de la trompe à mercure en utilisant pour obtenir des vides élevés, l'artifice proposé par Erdmann[1] et qui consiste à remplir tout l'appareil de gaz carbonique pur puis à condenser celui-ci dans une petite ampoule, au moyen de l'air liquide. Le vide ainsi obtenu peut atteindre 0 mm. 05. MM. E. Fischer et Harries[2] ont décrit un appareil dans lequel

1. *D. Chem. G.*, **36**, 3456.
2. *D. Chem. G.*, **35**, 2158.

un vide très complet est obtenu au moyen d'une pompe à huile et dans lequel les produits gazeux pouvant se former au cours de la distillation sont condensés au moyen d'air liquide.

DISTILLATION FRACTIONNÉE. — La distillation fractionnée a pour but de séparer des liquides ayant des points d'ébullition différents. Elle s'opère également à la pression normale et sous pression réduite.

Les appareils employés, comme les grands appareils industriels qui servent à la rectification de l'alcool, de l'éther, des benzols, sont basés sur deux principes : l'analyse des vapeurs par la condensation, et leur barbotage à travers le liquide condensé. La théorie de ces appareils a été longuement étudiée; il en existe une très grande quantité. Nous ne nous arrêterons ici qu'aux quatre plus simples, les autres ne présentant sur eux que des inconvénients, sans être plus puissants.

Tube à perles. — Il est fort simple, robuste, et peut être construit par le chimiste sans le secours d'un ouvrier. Un tube de verre d'un diamètre de 15 à 20 millimètres est rétréci à la partie inférieure. Cette partie s'engage dans le bouchon du ballon générateur. A la partie supérieure, à 4 ou 5 centimètres du bord, est soudé un tube abducteur communiquant avec un réfrigérant. Le tube est garni avec des perles de verre ou de porcelaine.

On comprend aisément son fonctionnement. Il se produit un barbotage énergique des vapeurs : les parties les plus volatiles gagnent le sommet du tube et vont au réfrigérant. Un thermomètre indique leur température. Cet appareil fonctionne bien jusqu'à 140-150°, à condition qu'on l'entoure de papier ou de toile d'amiante dès qu'on arrive à 120°. Au delà, il s'engorge et ne fonctionne plus.

Tube Henninger-Le Bel. — La figure 15 représente cet appareil. Il se compose d'une série d'ampoules de verre communiquant entre elles par un tube dont le diamètre doit varier suivant la volatilité des liquides sur lesquels on opère. Leur communication est encore assurée par des tubes latéraux de faible diamètre servant au reflux des liquides condensés. Les étranglements ménagés entre les ampoules portent des corbeilles de toile ou de fil de platine. Nous renverrons pour la théorie de la distillation fractionnée et l'étude complète de cet appareil à l'excellent article d'Henninger-Le Bel (*Dictionnaire de Wurtz*, 1er Supplément, article DISTILLATION, p. 662).

Pour des liquides bouillants jusqu'à 120°, on peut employer un appareil à 15 et même à 20 boules, constitué par des tron-

çons de 5 boules réunis par des rodages. De 120 à 150°, on se servira de 10 boules; de 150 à 200°, 5 boules suffisent. Enfin, au-dessus de 200°, on ne peut guère prendre plus de 3 ou 4 boules. Toutes les fois que le liquide bout au-dessus de 100°, il est bon de protéger l'appareil contre le refroidissement de l'air en l'entourant d'un manchon de papier. Sans cette précaution, on risque de voir les boules s'engorger et les siphons ne plus fonctionner.

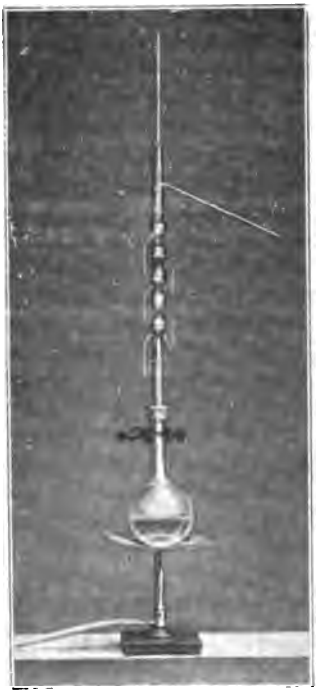


Fig. 15. — Tube Henninger-Le Bel.

Serpentin Schlœsing-Le Bel. — Cet appareil est de beaucoup plus simple et moins fragile que le précédent. Le barbotage y est supprimé et remplacé par le contact continu des vapeurs ascendantes avec le liquide qui ruisselle sur les parois. La figure 16 le représente. Il est d'un emploi très commode, à cause de son peu de hauteur et de sa grande solidité. Sa puissance est comparable à celle du tube à boules Il est surtout précieux pour les liquides bouillant au-dessous de 100°, à cause de sa grande surface condensante.

Pour être efficace, la distillation fractionnée doit être entourée de précautions minutieuses. Quand il sera possible, le liquide sera placé dans un vase métallique où l'ébullition se fait plus régulièrement. On s'efforcera de régler la flamme du brûleur de telle sorte que le liquide coule au bec du réfrigérant goutte à goutte, d'un mouvement uniforme. Pour cela, le feu doit être maintenu parfaitement régulier, et l'appareil préservé des courants d'air. On règle le feu, non pas avec le robinet, mais avec une pince à vis placée sur le caoutchouc, dispositif qui permet de régler plus rigoureusement l'admission du gaz. D'une manière générale, on doit commencer la distillation fractionnée avec l'appareil le plus puissant qu'on ait à sa disposition, en tenant compte naturellement du point d'ébullition du liquide.

La distillation fractionnée est un moyen de purification qu'on ne doit employer qu'après avoir épuisé les moyens chimiques, car il est souvent illusoire. Enfin, il convient de n'attacher qu'une importance relative aux fractions fournies par une première, une deuxième et même une troisième opération; au fur et à mesure qu'on avance on voit les points d'ébullition se modifier considérablement. Il faut n'opérer que sur des substances parfaitement desséchées, la présence de la vapeur d'eau

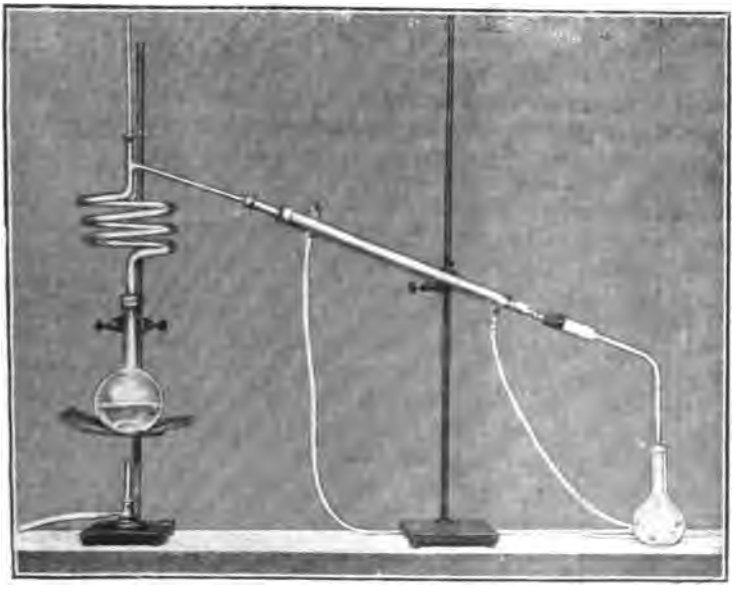


Fig. 16. — Serpentin Schlœsing-Le Bel.

étant une cause importante de perturbation. On remarquera aussi que la présence de corps résineux dans le ballon distillatoire élève notablement le point d'ébullition des parties distillées, surtout quand on fractionne dans le vide sans appareil rectificateur.

On recueille à part les différentes fractions, puis on les repasse séparément dans l'appareil; on recommence avec les nouvelles fractions obtenues, et ainsi de suite jusqu'à ce qu'on obtienne des parties importantes ayant des points d'ébullition constants.

Tube de Vigreux. Ce tube, représenté par la figure 17 est composé simplement d'un tube de verre mince dans lequel on a

embouti, à chaud, une série de pointes dirigées vers l'intérieur. Tout en étant plus simple que les précédents, il est aussi puissant et présente l'avantage de pouvoir être construit par le chimiste.

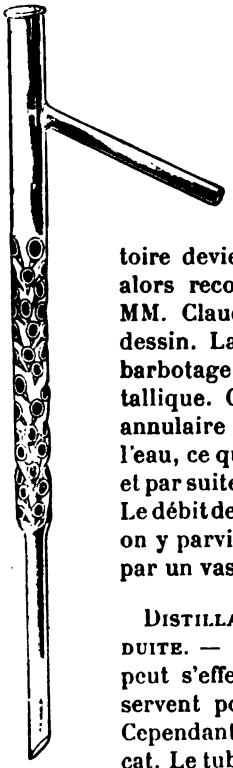


Fig. 17.—Tube rectificateur de Vigreux.

Appareil Claudon-Morin. — Dans certaines recherches, par exemple lorsqu'on étudie les pétroles, les produits de la distillation du bois ou des fermentations, on doit opérer des fractionnements sur des quantités de liquide telles que les dimensions des appareils de laboratoire deviennent beaucoup trop restreintes. On a alors recours à des appareils tels que celui de MM. Claudon et Morin dont nous donnons un dessin. La colonne C contient 10 plateaux où le barbotage s'effectue sur des disques de toiles métallique. Ces plateaux sont montés sur un tube annulaire où l'on peut à volonté faire circuler de l'eau, ce qui permet de faire varier la condensation et par suite d'obtenir le meilleur barbotage possible. Le débit de cette eau doit être parfaitement constant; on y parvient en faisant au préalable passer l'eau par un vase de Mariotte.

Distillation fractionnée sous pression réduite. — La distillation fractionnée dans le vide peut s'effectuer à l'aide des mêmes appareils qui servent pour fractionner à la pression ordinaire. Cependant l'emploi de ces appareils est assez délicat. Le tube à boules fonctionne généralement mal par suite de l'irrégularité de l'ébullition et surtout à cause de sa tendance à l'engorgement. Le serpentin et surtout le tube de Vigreux donneront les meilleurs résultats si l'on s'attache à produire une ébullition régulière.

Mais l'appareil dont l'emploi est le plus commode, et qui donne de très bons résultats dans la plupart des cas, est certainement le ballon de Wurtz. Cet appareil, représenté dans la figure 19, est constitué par un ballon à distiller sur le col duquel sont soufflées des boules, généralement au nombre de trois. Ces boules assurent la condensation des vapeurs les moins volatiles, elles sont séparées par des étranglements suffisants pour rendre efficace le contact des vapeurs avec

les liquides condensés, sans provoquer d'engorgements.

Un problème des plus délicats se pose à propos de la distillation fractionnée dans le vide. C'est celui de la séparation des

Fig. 18. — Appareil Claudon-Morin.

différentes portions obtenues au cours du fractionnement. Le plus souvent, on se contente, lorsqu'on veut mettre à part la fraction qui vient de distiller, d'interrompre l'action de la trompe, de laisser rentrer l'air dans l'appareil et de changer de

récipient. Cette pratique a le grave inconvénient d'interrompre l'ébullition du liquide, et il arrive, lorsque la distillation est reprise, que, les équilibres de température n'étant pas établis, le thermomètre marque au début une température un peu inférieure à celle qu'il indiquait au moment où l'on a interrompu Il se produit ainsi une sorte de chevau-

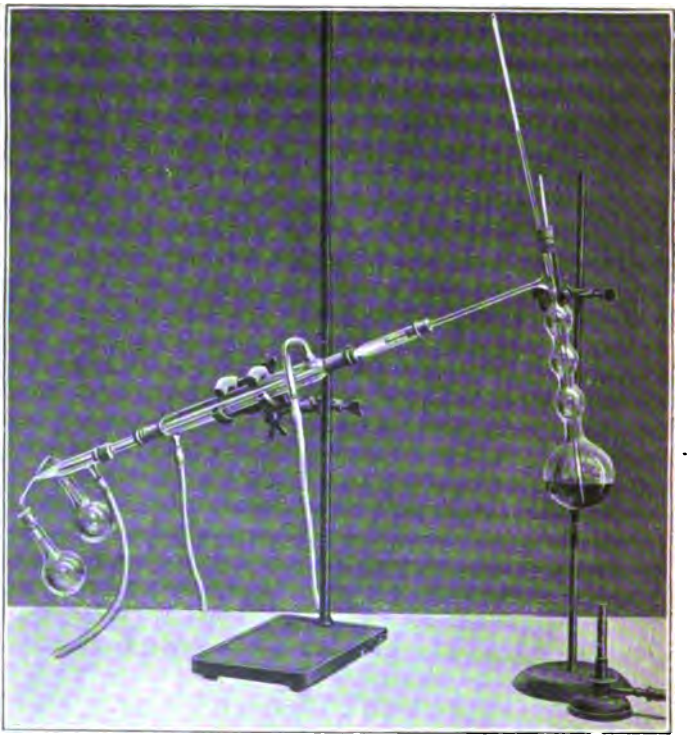


Fig. 19 — Distillation fractionnée dans le vide.

chement des fractions les unes sur les autres qui est nuisible à la bonne marche de l'opération.

Différents appareils ont été indiqués qui permettent la séparation des diverses fractions sans interrompre la distillation. Parmi les plus pratiques, nous citerons ceux de Brühl[1] et de

1. Brühl, *D. Chem. G.*, **21**, 3339 et **26**, 2510.

Bertrand[1]. Un dispositif très simple, qui peut servir avantageusement lorsque le nombre des fractions n'est pas supérieur à trois et qui peut être facilement construit par le chimiste, est représenté dans la figure 19. Son fonctionnement se conçoit facilement; on voit que, par une légère rotation de l'allonge, on fait en sorte que le liquide qui distille coule dans l'un ou dans l'autre des deux ballons récipients.

Il est indispensable, pendant toute la durée du fractionnement, de maintenir rigoureusement constante la pression à l'intérieur de l'appareil, les moindres variations de pression amenant des écarts notables dans les températures d'ébullition. On y arrive en intercalant entre la trompe et l'appareil distillatoire un flacon d'une dizaine de litres qui remplit le rôle de volant et pare aux variations de débit de la trompe. Divers auteurs ont imaginé des régulateurs spéciaux. Nous citerons ceux de M. Auger[2] et de M. Bertrand[3] en renvoyant pour leur description aux mémoires de ces auteurs.

X. — Entraînement par la vapeur d'eau.

Un grand nombre de substances à points d'ébullition plus ou moins élevés jouissent de la propriété d'être entraînées par la vapeur d'eau. Grâce à cet artifice, on pourra les séparer d'autres substances qui demeurent fixes dans ces conditions. Ce procédé de purification est plus souvent employé pour les corps de la série aromatique (amines, phénols, phénols nitrés). On l'utilise par exemple pour séparer l'ortho-nitrophénol des isomères qui prennent naissance en même temps que lui dans la nitration du phénol. On peut même faire des fractionnements de substances inégalement volatiles avec la vapeur d'eau. C'est ainsi que V. Meyer a pu séparer le mono-nitrothiophène du binitro-thiophène, le premier passant tout d'abord seul

La théorie de cette opération n'est pas élucidée, plusieurs facteurs intervenant à la fois dans le phénomène, le point d'ébullition, la tension de vapeur et le poids moléculaire.

On peut employer comme générateur de vapeur un ballon de verre muni d'un tube à dégagement et d'un long tube droit qui fait office de manomètre et de tube de sûreté. Pour régulariser l'ébullition, on place dans l'eau des fragments de charbon de bois ou des fils de platine. Il est plus commode de se servir d'une marmite de cuivre, telle que celle que représente la

1. G. Bertrand, *Bull. Soc. Chim.* (3), **29**, 778.
2. V. Auger, *Bull. Soc. Chim.* (3), **19**, 731.
3. G. Bertrand, *Bull. Soc. Chim.* (3), **29**, 776.

figure 20. La vapeur est amenée au fond du ballon où se trouve la matière soumise à l'entraînement. Les vapeurs qui se dégagent sont condensées dans un bon refrigérant.

A cause de la réfrigération par l'air, il se produit une condensation partielle de vapeur d'eau dans le ballon, qui finirait par s'emplir outre mesure; c'est pourquoi on chauffe celui-ci au-dessus d'une toile métallique, avec un bec de gaz dont on règle

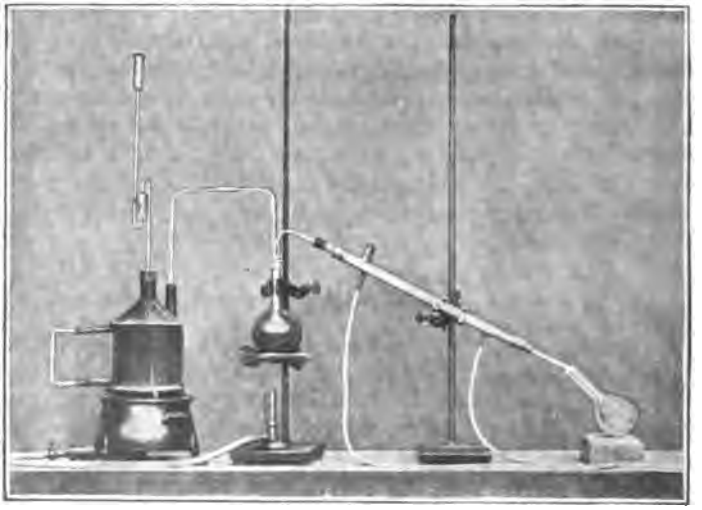


Fig. 20. — Entraînement par la vapeur d'eau.

la flamme de telle sorte que le niveau du liquide reste sensiblement constant.

Une disposition recommandée consiste à incliner le ballon distillatoire de manière à contraindre les vapeurs entraînées à parcourir un chemin sinueux avant d'arriver au tube de dégagement. On évite ainsi, mieux qu'avec la première disposition, l'entraînement mécanique. Il faut naturellement donner une courbure spéciale au tube d'amenée de la vapeur.

Le liquide recueilli est abandonné dans un entonnoir à décantation, où la substance entraînée ne tarde pas à se séparer de l'eau.

CHAPITRE III

DÉTERMINATION DES CONSTANTES PHYSIQUES

I. — Point de fusion.

Le point de fusion est un des caractères les plus probants de la pureté d'un corps. La méthode la plus usitée pour sa détermination consiste à chauffer le corps au moyen d'un bain dans lequel plonge un thermomètre et dont on note la température au moment précis où se produit la fusion.

On introduit une parcelle de la substance dans un tube fin, long de 10 à 15 centimètres, fermé par un bout, que l'on obtient en étirant à la lampe un tube en verre mince, d'un diamètre de 5 à 6 millimètres. Le bain est constitué par de la paraffine blanche, de l'huile d'amandes douces ou de l'acide sulfurique. La paraffine et l'huile doivent être préférées à l'acide sulfurique. Ce dernier, en effet, ne peut servir longtemps; il devient rapidement brunâtre par suite du charbonnement des poussières de l'atmosphère qui y tombent; de plus il émet à chaud des vapeurs très désagréables.

Le vase le plus convenable pour contenir le bain est un vase de Bohême placé sur une toile métallique au-dessus d'un bec Bunsen.

Pour opérer, on chauffe lentement le bain, et on y plonge le tube contenant la matière, en même temps qu'un thermomètre qui s'engage dans un bouchon de caoutchouc fixé dans une pince, la partie du tube où se trouve la matière étant à la hauteur du réservoir du thermomètre. Il est commode de rendre le tube et le thermomètre solidaires au moyen d'une petite ligature de caoutchouc, de telle sorte qu'on puisse se servir de cet

ensemble pour agiter constamment le bain. On observe en même temps la matière et la colonne mercurielle. Au moment de la fusion, la matière, qui était opaque, devient transparente en se liquéfiant. On note la température à cet instant.

On peut également déposer la substance à la surface d'un petit bain de mercure bien propre contenu dans un vase de Bohême chauffé sur un bec de gaz, et dans lequel plonge le réservoir d'un thermomètre. La fusion s'observe très facilement, la parcelle solide s'étalant brusquement à la surface du bain lorsqu'elle se liquéfie.

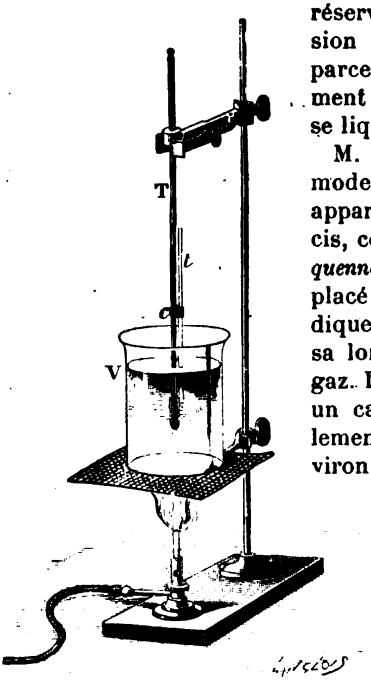


Fig. 21. — Détermination des points de fusion

M. Maquenne a perfectionné ce mode opératoire et a imaginé un appareil très pratique et très précis, connu sous le nom de *bloc Maquenne*. Le bain de mercure est remplacé par une masse parallélipipédique de laiton, chauffée dans toute sa longueur par une petite grille à gaz. Le thermomètre est logé dans un canal qui traverse longitudinalement le bloc, à 3 millimètres environ de la surface. Ce dispositif permet d'éviter la correction qui devient absolument nécessaire lorsque le réservoir du thermomètre seul plonge dans le bain et qui peut atteindre 5° quand le corps fond vers 250°. Il suffit pour cela que la colonne de mercure ne dépasse le bloc que de la longueur nécessaire pour faire la lecture. Cette condition sera réalisée plus facilement grâce à l'emploi de thermomètres raccourcis (voy. page 56); le réservoir du thermomètre devant toujours se trouver vers la partie centrale du bloc.

On commence par effectuer une détermination approximative du point de fusion en déposant une parcelle de substance au milieu du bloc et en chauffant rapidement ce dernier jusqu'à commencement de fusion. On laisse alors refroidir l'appareil d'une dizaine de degrés et l'on élève de nouveau la tempé-

rature mais cette fois d'une façon très lente et régulière (un degré environ par minute). Toutes les demi-minutes, on projettera sur l'endroit du bloc au-dessous duquel se trouve le réservoir du thermomètre une parcelle de la substance bien pulvérisée. La température de fusion du corps sera atteinte quand ce dernier se liquéfiera aussitôt qu'il aura touché le métal.

Le bloc Maquenne fournit des points de fusion absolument rigoureux. Il doit être employé exclusivement lorsqu'on opère sur des corps qu'un chauffage prolongé décompose.

Nous ajouterons que les petites cupules qui sont pratiquées sur la plupart de ces appareils ne sont en réalité nullement indispensables.

La manière dont se comportent les corps en fondant donne

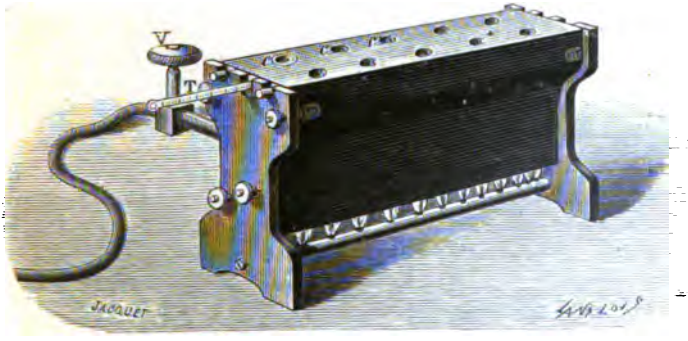


Fig. 22. — Bloc Maquenne.

des indications utiles sur leur état de pureté. Un corps pur fond brusquement entre 1 ou 2°, suivant la rapidité du chauffage. Au contraire, lorsqu'on opère sur un mélange, la fusion commence en un point, une partie du produit est liquéfiée que l'autre est encore solide. Lorsqu'on observe ce fait, on peut être certain que la matière examinée n'est pas pure, et qu'elle doit être soumise à de nouveaux traitements.

II. — Point d'ébullition.

Le point d'ébullition est aussi caractéristique pour les corps liquides volatils que le point de fusion pour les solides.

En général, il ne s'agit de déterminer le point d'ébullition que sous la pression atmosphérique. On n'opère sous pression réduite que lorsque le liquide se décompose à la température de l'ébullition.

L'appareil à employer se compose d'un ballon à distillation (voyez DISTILLATION) dans lequel on place le liquide. Le bouchon est percé d'un trou donnant passage à la tige d'un thermomètre. Le ballon est relié à un appareil condenseur. On chauffe le liquide jusqu'à l'ébullition. Les vapeurs s'élèvent dans le col du ballon, et commencent par se condenser sur les parois et sur le thermomètre. La colonne mercurielle monte et reste stationnaire lorsque le mercure et le verre de la tige ont pris la température de la vapeur. On note cette température et la pression atmosphérique du moment.

En chauffant le liquide, il faut avoir soin d'éviter de surchauffer la vapeur. On y arrive en coiffant le bec de gaz d'une petite cheminée tronconique en tôle, et en chauffant seulement le fond du ballon.

La colonne entière du thermomètre doit plonger dans la vapeur, sinon on obtient un point d'ébullition trop bas et sans signification précise, puisqu'il n'y a pas de comparaison possible; c'est l'indication qui se trouve dans certaines publications sous la désignation : *point d'ébullition non corrigé*. Cependant le réservoir doit être assez distant de la surface du liquide pour être à l'abri des projections de gouttelettes chaudes. On construit pour cet usage des thermomètres dont la graduation très courte ne comporte qu'un nombre restreint de degrés cinquante par exemple. Ces instruments sont réunis par série de sorte que l'échelle thermométrique 0° — 350° soit répartie en six ou sept thermomètres.

Si l'on ne disposait pas de semblables thermomètres, on pourrait cependant obtenir la température corrigée de la façon suivante. Au moyen d'un second thermomètre on déterminera la température de la colonne mercurielle émergeant de l'appareil distillatoire, en plaçant le réservoir de ce second thermomètre vers le milieu de cette colonne.

Soit t la température ainsi observée. Soient d'autre part N le nombre de degrés occupés par la colonne mercurielle émergeant de l'appareil, T la température d'ébullition observée et T_c la température corrigée. On aura :

$$T_c = T + N(T - t)\frac{1}{6480 + t}$$

6480 étant l'inverse du coefficient apparent de dilatation du mercure.

On aura soin, chaque fois qu'on déterminera un point d'ébullition, de noter la pression atmosphérique à cet instant.

Pour régulariser l'ébullition du liquide, on s'en référera aux indications données au chapitre DISTILLATION.

Si l'on a très peu de liquide, on obtient un point d'ébullition approximatif en se servant d'un simple tube à essai portant un bouchon qui ne ferme pas exactement. Le thermomètre passant à travers le bouchon descend aussi près du liquide que possible. On chauffe avec une très petite flamme. La condensation s'effectue suffisamment le long des parois du tube.

Enfin on peut déterminer un point d'ébullition exact à 1 ou 2° près sur quelques décigrammes de liquide au moyen du dispositif suivant. Le liquide est introduit dans un petit tube en verre mince, de 3 à 4 millimètres de diamètre; ce tube est placé à côté d'un thermomètre dans un bain d'huile qu'on chauffe lentement. Au sein du liquide on fait descendre une petite cloche qu'on obtient en donnant un trait de chalumeau à quelques millimètres de l'extrémité d'un tube capillaire. Grâce à la bulle d'air qui s'y trouve emprisonnée, aussitôt que la température d'ébullition est atteinte, le liquide entre en ébullition. On n'a qu'à lire le thermomètre à cet instant.

III. — Solubilité.

Solides. — Pour déterminer la solubilité d'un solide, on introduit dans une fiole pouvant être bouchée une certaine quantité de dissolvant avec un excès de substance finement pulvérisée. Ce matras est placé dans un thermostat à température constante et agité fréquemment. Lorsqu'on juge que la saturation est effectuée, on prélève avec une pipette une certaine quantité de la solution claire qu'on introduit dans une fiole préalablement tarée. L'augmentation de poids de celle-ci donnera le poids P de la solution. On évaporera ensuite cette solution, soit dans la fiole même si le dissolvant est assez volatil, soit dans une capsule tarée, en opérant à chaud, à l'étuve ou au bain-marie, ou à froid dans le vide sur l'acide sulfurique, selon les propriétés de la substance solide. L'évaporation étant poursuivie jusqu'à poids constant, on connaîtra ainsi le poids p de substance contenue dans la quantité de solution pesée, P. La solubilité peut s'exprimer par le rapport de ces poids ramené à 100 : $S = \frac{p}{P} \times 100$. Elle peut s'exprimer aussi par la quantité de substance dissoute dans 100 de dissolvant, on aura alors $S = \frac{p}{P-p} \times 100$.

En général, on devra faire deux déterminations de solubilité sur deux prises d'essai prélevées dans la même fiole à quelque temps d'intervalle. Si ces deux déterminations concordent, on est assuré que la saturation est atteinte.

La méthode précédente n'est pas applicable lorsque le corps dissous est tellement volatil ou tellement décomposable que l'évaporation de sa solution soit impossible. On prélèvera alors une quantité pesée de solution et l'on déterminera la quantité de substance dissoute soit par un titrage soit par un procédé chimique quelconque. S'il s'agit, par exemple, de déterminer la solubilité d'un éther dans le benzène, on saponifiera cet éther à aussi basse température que possible par une quantité connue d'alcali dont on titrera ensuite l'excès.

Liquides. — La solubilité des liquides peut se déterminer comme celle des solides. Lorsque le liquide étudié n'est pas volatil, on pourra employer la première méthode. On emploiera la seconde dans les autres cas.

Gaz. — La détermination de la solubilité des gaz est une opération délicate qui ne peut être effectuée, dans la pratique courante d'un laboratoire de chimie, qu'avec une faible approximation.

Deux procédés peuvent être mis en œuvre. Dans le premier, on sature de gaz une quantité pesée du solvant maintenu à une température donnée, puis on constate l'augmentation de poids.

Dans le second, un certain volume de gaz est mesuré sur le mercure dans une cloche graduée. On fait passer dans cette cloche un volume mesuré du solvant et on agite à plusieurs reprises. La diminution de volume du gaz, mesurée en faisant intervenir toutes les corrections de température, de pression et de tension de vapeur, fait connaître le volume dissous.

Remarque. — Pour qu'une détermination de solubilité ait quelque valeur, il est nécessaire d'avoir une substance et un dissolvant absolument purs, car il arrive généralement que la présence d'une impureté augmente la solubilité des solides et des liquides et diminue celle du gaz.

IV. — Densité.

Corps solides. — La densité d'un solide peut être déterminée pratiquement par deux méthodes : la *méthode du flacon* et la *méthode des liquides.*

Méthode du flacon. — Cette méthode consiste à déterminer successivement le poids p d'une certaine quantité de la substance, et le poids p' du volume d'eau déplacé par la même quantité de substance. La densité cherchée D est égale au rapport $\frac{p}{p'}$.

La condition absolue pour que cette méthode soit applicable est que le composé étudié soit insoluble dans l'eau, et que celle-ci ne réagisse pas sur lui. Dans le cas contraire, on se servira d'un autre liquide peu volatil dont la densité d par rapport à l'eau aura été déterminée au préalable. La densité D sera alors égale au produit $d \times \frac{p}{p'}$.

Le flacon à densité se compose d'un réservoir, dont le col est rodé de façon à recevoir un bouchon joignant hermétiquement; ce bouchon est percé d'un orifice et prolongé par un tube capillaire évasé à sa partie supérieure. Au milieu de ce tube se trouve gravé un trait.

Pour effectuer une détermination, on commence par enlever le bouchon et par remplir le flacon, de telle sorte que le liquide affleure le bord supérieur. On enfonce alors rapidement le bouchon; le liquide s'élève dans le tube capillaire, au-dessus du trait, si l'appareil est bien construit. Après avoir essuyé soigneusement l'extérieur du flacon, on l'abandonne pendant un quart d'heure près de la balance, de façon à permettre au liquide de prendre la température ambiante. Puis, au moyen d'un tortillon de papier de soie, on essuie la cupule et l'intérieur du tube capillaire jusqu'au trait, qui doit être affleuré par le bas du ménisque. Ceci fait, on effectue la pesée.

On déterminera d'abord le poids de l'eau ou du liquide choisi contenu dans le flacon, à une certaine température qui sera notée, puis l'on introduira dans le flacon vide la substance solide bien essuyée et séchée (si ce n'est pas un métal ou un corps analogue), en prenant soin de l'agiter vigoureusement, pour la débarrasser des bulles d'air qui peuvent y être attachées; on remplira le flacon, et l'on opérera comme dans le premier cas.

Si les deux déterminations sont faites à la suite l'une de l'autre, on pourra négliger l'influence des variations de température, en remplissant le flacon avec du liquide qui aura séjourné pendant quelques heures dans la pièce où l'on effectue les pesées.

Cette méthode exige, pour être suffisamment précise, l'emploi

d'au moins 4 ou 5 grammes de matière. De plus, elle est assez longue et ne convient guère qu'aux corps compacts.

Méthode des liquides. — Cette méthode est très pratique et s'applique principalement aux cristaux. Elle nécessite simplement que la matière soit absolument homogène.

Le principe de cette méthode est le suivant :

Obtenir, par des mélanges graduels, un liquide de densité telle que la substance qu'on y projette par petits fragments, reste en suspension dans le liquide, sans monter ni descendre, et déterminer après coup la densité du liquide, soit par la méthode du flacon, soit par celle de la balance aréothermique, soit au moyen d'un aréomètre très précis.

On prépare une série de flacons renfermant des liquides dont la densité est comprise entre 1 et 3 par exemple. Ces liquides sont l'*iodure d'éthyle*, le *bromure d'éthylène*, le *bromoforme*, l'*iodure de méthylène*, et des mélanges de ces composés. On introduit une certaine quantité d'un de ces liquides dans une petite éprouvette à pied de 1 centimètre de diamètre, et l'on y projette un fragment homogène et compact de la substance dont on veut déterminer la densité. Suivant que le solide monte ou descend, on augmente ou l'on diminue la densité de la liqueur en ajoutant un autre liquide plus ou moins dense, jusqu'à ce que le solide reste stationnaire.

On déterminera ensuite la densité du liquide, qui sera alors égale à celle du solide.

L'expérience faite, on filtrera le liquide dans un flacon sec, et on le conservera pour une nouvelle détermination, de telle sorte qu'on n'use presque pas des liquides purs.

Il est évident que cette méthode, qui fournit en général des densités avec 3 décimales, n'est applicable que lorsque la matière solide est sensiblement insoluble dans ces liquides organiques. Ceux-ci pourront d'ailleurs être souvent remplacés par d'autres liquides, tels que des solutions salines, etc.

Corps liquides. — *Méthode du flacon.* — Pour déterminer la densité d'un liquide, on se servira du pycnomètre qui a été décrit à propos des corps solides, ou du modèle de la figure 23 qui exige une moins grande quantité de substance. Le mode opératoire est absolument le même : on détermine les poids p et p' d'eau et de liquide renfermés dans le pycnomètre, le bas du ménisque affleurant le trait. La densité est égale à $\frac{p}{p'}$.

Si les deux pesées (eau et liquide) n'ont pas été effectuées

à la même température, on l'indiquera de la façon suivante :

$$D\ \frac{15^\circ}{4^\circ} = 0{,}996,$$

ce qui veut dire que la densité du liquide à 15° a été rapportée à celle de l'eau à 4°.

Le remplissage et le nettoyage de ces petits pycnomètres peut offrir quelque difficulté, surtout si le liquide est visqueux. On préparera une série de petits tubes de verre effilés (fig. 23) tels que leur extrémité puisse atteindre le fond du pycnomètre, sans cependant empêcher le passage du liquide dans le tube capillaire; on y adaptera un petit tube de caoutchouc comme le montre le dessin. On remplira la partie supérieure de liquide, et l'on introduira avec précaution le tube coudé dans l'intérieur. On aspirera alors doucement, en vidant avec la pointe du tube effilé la bulle d'air qui diminuera et finira par disparaître. On retirera alors le tube coudé, on nettoiera la cupule et on affleurera comme il a été dit précédemment.

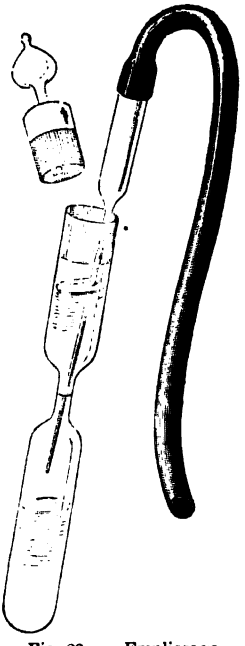


Fig. 23. — Emplissage du flacon.

Pour vider et nettoyer le pycnomètre, on le renversera tout en soufflant avec le tube effilé, puis l'on introduira successivement de l'alcool et de l'éther comme il a été dit, et, après avoir chassé l'éther, on fera passer, toujours au moyen du tube effilé, un courant de gaz ou d'air sec jusqu'à ce que l'appareil soit bien sec.

Avant d'effectuer une pesée, on aura soin de laisser le pycnomètre pendant quelque temps près de la balance, et de vérifier ensuite l'affleurement.

Balance aréothermique. — Si l'on possède au moins 60 centimètres cubes de liquide, on déterminera rapidement la densité en employant la balance aréothermique (fig. 24).

La balance aréothermique est constituée par un fléau de balance F reposant sur un plan porté par une tige verticale qui peut s'élever ou s'abaisser dans une colonne creuse S. Cette colonne peut prendre une inclinaison quelconque par le jeu d'une vis calante. La partie gauche du fléau porte un contrepoids et une aiguille P qui se déplace devant un cadran divisé.

La partie droite est divisée en 10 parties égales; à son extrémité, on peut suspendre au moyen d'un étrier *c* un petit flotteur en verre B déplaçant exactement 10 centimètres cubes, lesté au moyen de mercure. Ce flotteur est relié à l'étrier par l'intermédiaire d'un fil fin de platine.

Le flotteur étant suspendu au fléau, on agit sur la vis pour amener l'aiguille en coïncidence avec le zéro de la graduation. Si on le fait alors plonger dans une éprouvette contenant de l'eau distillée à 15°, il faudra, pour rétablir l'équilibre, suspendre à l'extrémité du fléau un poids de 10 grammes. Si le flotteur plonge dans un liquide moins dense que l'eau, le poids à

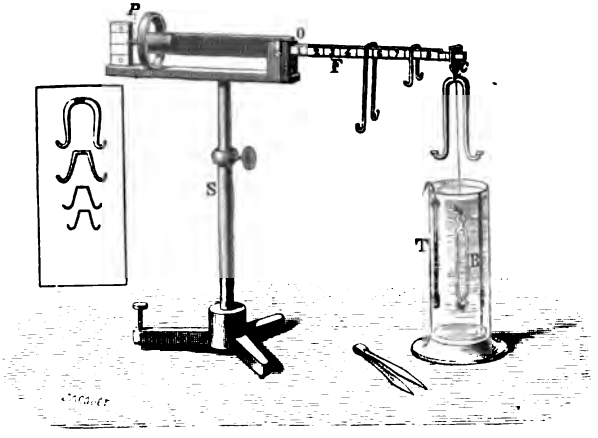


Fig. 24. — Balance aréothermique.

ajouter sera moindre; il sera plus élevé dans le cas contraire. On emploie pour rétablir l'équilibre quatre cavaliers pesant 10 grammes, 1 gramme, 0 gr. 1 et 0 gr. 01. On les placera successivement jusqu'à ce que l'aiguille soit revenue au zéro. Les 4 chiffres de la densité seront donnés par les numéros des divisions du fléau où sont suspendus les quatre cavaliers.

Cet appareil bien construit et bien réglé donne la 4e décimale exacte. On prend la température du liquide en plaçant un thermomètre dans l'éprouvette. Avec les appareils qui portent le thermomètre à l'intérieur du flotteur, on ne peut compter avoir la température du liquide, même approchée, à cause de la mauvaise conductibilité du verre et de la couche d'air interposée.

On doit naturellement dans toutes les déterminations s'as-

treindre à immerger le moins possible du fil de platine de suspension.

Gaz. — La densité d'un gaz, en Chimie organique, peut en général se déduire de son poids moléculaire M, qui est le double de sa densité par rapport à l'hydrogène; on aura donc :

$$D = \frac{1}{2} M \times 0{,}0069,$$

0,0069 étant la densité de l'hydrogène par rapport à l'air.

Les déterminations expérimentales de la densité des gaz sont des manipulations très délicates, du ressort de la Physique. Elles n'ont pas à être décrites ici.

V. — Pouvoir rotatoire.

Polarimètre. — Le polarimètre le plus habituellement employé est le *polarimètre à pénombres* de Laurent. Il se compose essentiellement (fig. 25) :

1° D'un polariseur fixe accompagné de lentilles;

2° D'un analyseur mobile autour de son axe, et relié intimement à un vernier circulaire qui se déplace suivant la circonférence d'un cercle gradué fixe. Le vernier et l'analyseur sont mus au moyen d'une crémaillère;

3° D'un tube de verre de longueur déterminée, mastiqué dans une gaine de laiton, et fermé par des disques de verre maintenus par deux couvercles de laiton. Ces couvercles sont vissés sur le tube et appuient sur les disques par l'intermédiaire d'un ressort à boudin ou d'une rondelle de caoutchouc percée en son milieu;

4° D'un support de forme variable;

5° D'une lampe à gaz munie de paniers de platine;

La théorie du polarimètre à pénombres n'a pas à être développée ici. On la trouvera dans tous les ouvrages de Physique (*Leçons de Physique générale*, Chappuis et Berget, 1892, p. 311).

Il suffira de dire qu'en avant du polariseur se trouve un diaphragme dont la moitié est recouverte par une lame demi-onde pour la lumière jaune, de telle sorte qu'en regardant par la lunette, on verra un champ circulaire divisé en deux parties, dont l'éclairement relatif variera avec la position de l'analyseur.

On commence par régler le polarimètre. A cet effet, on place la lampe, dont les paniers sont garnis de sel fondu, à environ 5 centimètres de la lentille du polariseur; on retire le tube,

et l'on tourne l'analyseur de façon à voir les deux moitiés du champ très inégalement éclairées. La partie antérieure de la lunette est mobile; on la déplace en avant ou en arrière jusqu'à ce qu'on voie nettement la ligne de séparation des deux demi-disques.

Ceci fait, on fait coïncider les zéros du vernier et du grand cercle, puis on fixe le vernier sur le cercle au moyen de la vis, et l'on rétablit l'égalité d'éclairement des deux moitiés du champ au moyen de la vis qui sert à faire tourner l'analyseur. Cette opération s'appelle *mise au zéro*.

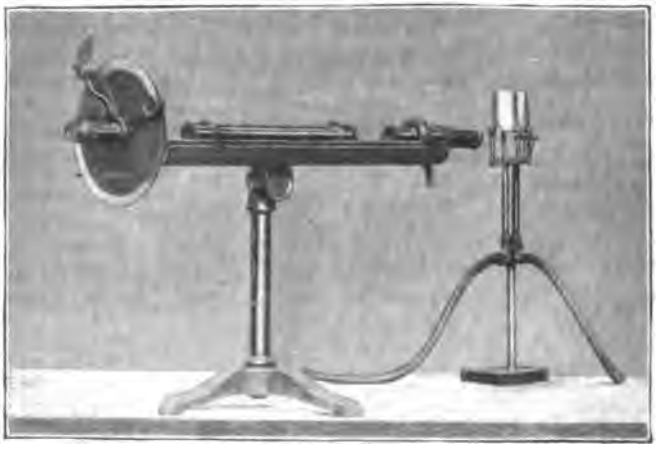


Fig. 25. — Polarimètre.

On intercale alors le tube rempli de la solution ou du liquide actif, et l'on rétablit l'égalité d'éclairement, qui a été détruite, en manœuvrant la crémaillère. Ceci fait, on lit sur le cercle gradué l'angle dont a tourné le zéro du vernier.

En général, les divisions les plus fines correspondent au demi-degré. Dans ce cas, le vernier porte deux graduations en sens inverse, allant de 2 en 2 minutes, jusqu'à 30 minutes. On se servira de la partie droite pour les régions positives du grand cercle, et réciproquement.

La lecture des angles est facilitée par une loupe et par un miroir incliné; on s'arrangera, en faisant tourner le miroir autour du cercle, pour que la lumière de la flamme soit renvoyée sur le vernier.

Chaque mesure devra être répétée quatre fois, en retournant alternativement le tube dans l'un et dans l'autre sens, puis on prendra la moyenne. Ceci a pour but d'éliminer les erreurs provenant de la dissymétrie du tube. On enlèvera ensuite ce dernier, et l'on vérifiera que l'appareil revient bien au zéro.

Calcul. — L'angle α dont a tourné le zéro du vernier s'appelle *déviation*. Soit l la longueur du tube exprimée en décimètres, v le volume de la solution en centimètres cubes, p le poids de la substance dissoute; le *pouvoir rotatoire spécifique* de la substance (pour la lumière jaune) sera donné par la formule

$$[\alpha]_D = \frac{\alpha.v}{l.p}.$$

Si l'on a opéré sur un liquide actif sans employer de dissolvant, le rapport $\frac{v}{p}$ devient égal à la densité d, et l'on a

$$[\alpha]_D = \frac{\alpha}{ld}.$$

La condition absolue pour qu'une mesure de pouvoir rotatoire puisse être effectuée avec quelque approximation, c'est que le liquide ou la solution soient très peu colorés et absolument limpides. On vérifiera ce point en regardant à travers le tube plein un objet éclairé, placé à quelques mètres de distance. Les contours de cet objet doivent apparaître absolument nets.

Il arrive quelquefois qu'en dissolvant la substance dans du benzène ou du chloroforme, la liqueur devient opalescente; cela provient d'un peu d'humidité apportée par la substance. On la fera disparaître en introduisant dans la liqueur un fragment bien sec de chlorure de calcium fondu, et en agitant pendant un instant. Il ne faut jamais filtrer, car la concentration de la liqueur varierait.

L'emplissage du tube nécessite certaines précautions. On commence par nettoyer soigneusement l'intérieur du tube et les disques avec de l'eau et de l'alcool, puis avec un peu d'éther et enfin avec des bandes de papier à filtrer enroulées sur une baguette de verre. Lorsque le tout est bien sec, on enduit d'un peu de suif les extrémités rodées du tube, on applique l'un des disques, et l'on fixe le couvercle. Le tube est retourné, l'orifice en haut; on le remplit aussi rapidement que possible du liquide ou de la solution, au moyen d'un petit entonnoir, et en s'arrangeant pour avoir un ménisque fortement convexe. On attend quelques secondes, afin de laisser aux bulles d'air le temps de disparaître, et on glisse latéralement le deuxième

disque, en chassant l'excès de liquide qu'on enlèvera ensuite avec un peu de papier à filtrer. On place ensuite le couvercle, et l'on donne au tube un vigoureux mouvement de rotation autour de son axe, de manière à détruire les stries qui se produisent toujours dans le liquide par suite des variations de température.

Si le disque de verre a été mal placé, il restera une bulle qu'on ne pourra faire disparaître qu'en recommençant l'opération. Toutefois, si cette bulle est de petites dimensions, on peut faire la lecture quand même.

La préparation des solutions de la substance active peut être faite rapidement par le procédé suivant : On pèse dans un petit ballon bien propre et bien sec une certaine quantité de substance, on ajoute au moyen d'une pipette un volume déterminé de dissolvant, on bouche, et on agite jusqu'à ce que la dissolution soit effectuée. Il ne faut jamais chauffer. On préparera un volume de solution tel, qu'il reste au moins 2 ou 3 centimètres cubes de liqueur après le remplissage du tube, ceci en prévision d'un accident, bulle, glissement du disque, etc.

Choix du dissolvant. — Le dissolvant pourra être quelconque, pourvu qu'il satisfasse aux quatre conditions suivantes :

1° Ne pas réagir sur la substance dissoute;

2° Être rigoureusement inactif sur la lumière polarisée;

3° Être peu volatil;

4° Dissoudre suffisamment de substance pour qu'il n'y ait pas formation d'une solution saturée.

Certains dissolvants modifient notablement le pouvoir rotatoire des corps actifs; aussi fera-t-on bien de se servir du corps pur, ou, si celui-ci est solide, d'effectuer un grand nombre de mesures, à diverses concentrations et dans plusieurs dissolvants.

On se servira de préférence de l'alcool à 95°, de l'acétone et du bromure d'éthylène, ces dissolvants étant les plus sûrs dans la généralité des cas.

Solutions sucrées. — Dans le cas d'une solution sucrée, on abrégera la marche générale en se servant du *saccharimètre de Soleil* qui donne directement la teneur pour cent en saccharose d'une solution sucrée.

On met d'abord l'appareil au zéro en interposant entre l'analyseur et le polariseur un tube de 20 centimètres plein d'eau distillée, puis on remplit ce tube avec une solution de 16,35 gram-

mes de sucre dans 100 centimètres cubes d'eau, et l'on rétablit la teinte primitive en déplaçant le curseur.

Si la liqueur ne renferme que du saccharose, le chiffre donné par le zéro du vernier indique exactement la teneur en saccharose pur de la substance primitive.

S'il y a en outre du glucose ou d'autres sucres, on intervertira le mélange comme il est indiqué dans *l'Agenda du Chimiste 1907*, p. 490.

Lorsqu'on prépare une solution sucrée, il arrive souvent que celle-ci est trouble ou colorée. On y remédiera en ajoutant à la liqueur quelques centimètres cubes de sous-acétate de plomb saturé de litharge, étendant ensuite à 100 centimètres cubes et filtrant sur un filtre sec.

La compression pouvant donner au verre des disques la propriété de polariser la lumière, il faut éviter de les serrer trop énergiquement. C'est surtout avec les tubes qui ferment à vis que cet inconvénient est à redouter. Aussi devra-t-on toujours intercaler entre le couvercle métallique et le disque de verre un anneau de cuir ou de caoutchouc, grâce auquel le serrage se fait juste assez pour assurer la fermeture sans comprimer énergiquement le verre.

VI. — Pouvoir réfringent.

L'appareil le plus pratique pour la détermination de l'indice de réfraction d'un liquide est le *réfractomètre* de M. Féry (*Bull. Soc. Chim.* [3], **9**, 244).

Cet appareil (fig. 26) se compose d'un micromètre, d'une lunette servant de viseur et d'une cuve mobile ayant la forme d'un prisme et dont les parois sont formées de deux segments de lentille destinés à compenser la déviation imprimée par le prisme liquide. Nous renvoyons au mémoire original pour la théorie de l'appareil.

La manipulation est des plus simples. La cuve est portée entre des butées fixes sur une plate-forme qui supporte un vernier se déplaçant devant une graduation fixe. On se sert de la lumière monochromatique, comme pour le polarimètre. Pour régler l'appareil, on amène le zéro du vernier en coïncidence avec le zéro de l'échelle; au moyen d'une petite vis, on fait coïncider l'image de la fente du collimateur avec le réticule de la lunette. On verse alors le liquide dans la cuve : une épaisseur de 4 à 5 millimètres suffit. L'image dispa-

En général, on devra faire deux déterminations de solubilité sur deux prises d'essai prélevées dans la même fiole à quelque temps d'intervalle. Si ces deux déterminations concordent, on est assuré que la saturation est atteinte.

La méthode précédente n'est pas applicable lorsque le corps dissous est tellement volatil ou tellement décomposable que l'évaporation de sa solution soit impossible. On prélèvera alors une quantité pesée de solution et l'on déterminera la quantité de substance dissoute soit par un titrage soit par un procédé chimique quelconque. S'il s'agit, par exemple, de déterminer la solubilité d'un éther dans le benzène, on saponifiera cet éther à aussi basse température que possible par une quantité connue d'alcali dont on titrera ensuite l'excès.

Liquides. — La solubilité des liquides peut se déterminer comme celle des solides. Lorsque le liquide étudié n'est pas volatil, on pourra employer la première méthode. On emploiera la seconde dans les autres cas.

Gaz. — La détermination de la solubilité des gaz est une opération délicate qui ne peut être effectuée, dans la pratique courante d'un laboratoire de chimie, qu'avec une faible approximation.

Deux procédés peuvent être mis en œuvre. Dans le premier, on sature de gaz une quantité pesée du solvant maintenu à une température donnée, puis on constate l'augmentation de poids.

Dans le second, un certain volume de gaz est mesuré sur le mercure dans une cloche graduée. On fait passer dans cette cloche un volume mesuré du solvant et on agite à plusieurs reprises. La diminution de volume du gaz, mesurée en faisant intervenir toutes les corrections de température, de pression et de tension de vapeur, fait connaître le volume dissous.

Remarque. — Pour qu'une détermination de solubilité ait quelque valeur, il est nécessaire d'avoir une substance et un dissolvant absolument purs, car il arrive généralement que la présence d'une impureté augmente la solubilité des solides et des liquides et diminue celle du gaz.

IV. — Densité.

Corps solides. — La densité d'un solide peut être déterminée pratiquement par deux méthodes : la *méthode du flacon* et la *méthode des liquides.*

Méthode du flacon. — Cette méthode consiste à déterminer successivement le poids p d'une certaine quantité de la substance, et le poids p' du volume d'eau déplacé par la même quantité de substance. La densité cherchée D est égale au rapport $\frac{p}{p'}$.

La condition absolue pour que cette méthode soit applicable est que le composé étudié soit insoluble dans l'eau, et que celle-ci ne réagisse pas sur lui. Dans le cas contraire, on se servira d'un autre liquide peu volatil dont la densité d par rapport à l'eau aura été déterminée au préalable. La densité D sera alors égale au produit $d \times \frac{p}{p'}$.

Le flacon à densité se compose d'un réservoir, dont le col est rodé de façon à recevoir un bouchon joignant hermétiquement; ce bouchon est percé d'un orifice et prolongé par un tube capillaire évasé à sa partie supérieure. Au milieu de ce tube se trouve gravé un trait.

Pour effectuer une détermination, on commence par enlever le bouchon et par remplir le flacon, de telle sorte que le liquide affleure le bord supérieur. On enfonce alors rapidement le bouchon; le liquide s'élève dans le tube capillaire, au-dessus du trait, si l'appareil est bien construit. Après avoir essuyé soigneusement l'extérieur du flacon, on l'abandonne pendant un quart d'heure près de la balance, de façon à permettre au liquide de prendre la température ambiante. Puis, au moyen d'un tortillon de papier de soie, on essuie la cupule et l'intérieur du tube capillaire jusqu'au trait, qui doit être affleuré par le bas du ménisque. Ceci fait, on effectue la pesée.

On déterminera d'abord le poids de l'eau ou du liquide choisi contenu dans le flacon, à une certaine température qui sera notée, puis l'on introduira dans le flacon vide la substance solide bien essuyée et séchée (si ce n'est pas un métal ou un corps analogue), en prenant soin de l'agiter vigoureusement, pour la débarrasser des bulles d'air qui peuvent y être attachées; on remplira le flacon, et l'on opérera comme dans le premier cas.

Si les deux déterminations sont faites à la suite l'une de l'autre, on pourra négliger l'influence des variations de température, en remplissant le flacon avec du liquide qui aura séjourné pendant quelques heures dans la pièce où l'on effectue les pesées.

Cette méthode exige, pour être suffisamment précise, l'emploi

d'au moins 4 ou 5 grammes de matière. De plus, elle est assez longue et ne convient guère qu'aux corps compacts.

Méthode des liquides. — Cette méthode est très pratique et s'applique principalement aux cristaux. Elle nécessite simplement que la matière soit absolument homogène.

Le principe de cette méthode est le suivant :

Obtenir, par des mélanges graduels, un liquide de densité telle que la substance qu'on y projette par petits fragments, reste en suspension dans le liquide, sans monter ni descendre, et déterminer après coup la densité du liquide, soit par la méthode du flacon, soit par celle de la balance aréothermique, soit au moyen d'un aréomètre très précis.

On prépare une série de flacons renfermant des liquides dont la densité est comprise entre 1 et 3 par exemple. Ces liquides sont l'*iodure d'éthyle*, le *bromure d'éthylène*, le *bromoforme*, l'*iodure de méthylène*, et des mélanges de ces composés. On introduit une certaine quantité d'un de ces liquides dans une petite éprouvette à pied de 1 centimètre de diamètre, et l'on y projette un fragment homogène et compact de la substance dont on veut déterminer la densité. Suivant que le solide monte ou descend, on augmente ou l'on diminue la densité de la liqueur en ajoutant un autre liquide plus ou moins dense, jusqu'à ce que le solide reste stationnaire.

On déterminera ensuite la densité du liquide, qui sera alors égale à celle du solide.

L'expérience faite, on filtrera le liquide dans un flacon sec, et on le conservera pour une nouvelle détermination, de telle sorte qu'on n'use presque pas des liquides purs.

Il est évident que cette méthode, qui fournit en général des densités avec 3 décimales, n'est applicable que lorsque la matière solide est sensiblement insoluble dans ces liquides organiques. Ceux-ci pourront d'ailleurs être souvent remplacés par d'autres liquides, tels que des solutions salines, etc.

Corps liquides. — *Méthode du flacon.* — Pour déterminer la densité d'un liquide, on se servira du pycnomètre qui a été décrit à propos des corps solides, ou du modèle de la figure 23 qui exige une moins grande quantité de substance. Le mode opératoire est absolument le même : on détermine les poids p et p' d'eau et de liquide renfermés dans le pycnomètre, le bas du ménisque affleurant le trait. La densité est égale à $\frac{p}{p'}$.

Si les deux pesées (eau et liquide) n'ont pas été effectuées

à la même température, on l'indiquera de la façon suivante :

$$D\ \frac{15^\circ}{4^\circ} = 0{,}996,$$

ce qui veut dire que la densité du liquide à 15° a été rapportée à celle de l'eau à 4°.

Le remplissage et le nettoyage de ces petits pycnomètres peut offrir quelque difficulté, surtout si le liquide est visqueux. On préparera une série de petits tubes de verre effilés (fig. 23) tels que leur extrémité puisse atteindre le fond du pycnomètre, sans cependant empêcher le passage du liquide dans le tube capillaire; on y adaptera un petit tube de caoutchouc comme le montre le dessin. On remplira la partie supérieure de liquide, et l'on introduira avec précaution le tube coudé dans l'intérieur. On aspirera alors doucement, en vidant avec la pointe du tube effilé la bulle d'air qui diminuera et finira par disparaître. On retirera alors le tube coudé, on nettoiera la cupule et on affleurera comme il a été dit précédemment.

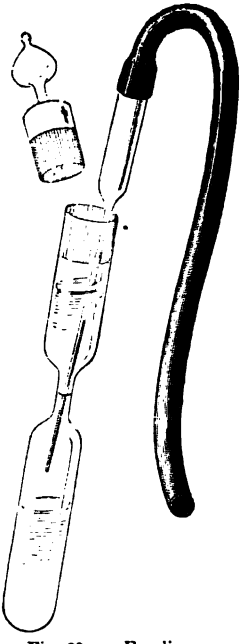


Fig. 23. — Emplissage du flacon.

Pour vider et nettoyer le pycnomètre, on le renversera tout en soufflant avec le tube effilé, puis l'on introduira successivement de l'alcool et de l'éther comme il a été dit, et, après avoir chassé l'éther, on fera passer, toujours au moyen du tube effilé, un courant de gaz ou d'air sec jusqu'à ce que l'appareil soit bien sec.

Avant d'effectuer une pesée, on aura soin de laisser le pycnomètre pendant quelque temps près de la balance, et de vérifier ensuite l'affleurement.

Balance aréothermique. — Si l'on possède au moins 60 centimètres cubes de liquide, on déterminera rapidement la densité en employant la balance aréothermique (fig. 24).

La balance aréothermique est constituée par un fléau de balance F reposant sur un plan porté par une tige verticale qui peut s'élever ou s'abaisser dans une colonne creuse S. Cette colonne peut prendre une inclinaison quelconque par le jeu d'une vis calante. La partie gauche du fléau porte un contrepoids et une aiguille P qui se déplace devant un cadran divisé.

Calorimètres. — Dans les opérations thermochimiques, on mesure les quantités de chaleur par la variation de température d'une masse d'eau déterminée. Cette eau est contenue dans un récipient appelé calorimètre. Celui-ci peut être en métal ou en verre.

En général, on se sert de vases cylindriques en platine, métal dont la chaleur spécifique est très petite et qui se met rapidement en équilibre de température avec le milieu ambiant.

Le poids du calorimètre, multiplié par la chaleur spécifique du platine, donne la *valeur en eau* de l'instrument.

Pour éviter tous perte ou gain de chaleur provenant d'une cause extérieure, on entoure le calorimètre de deux séries d'enceintes. Voici le dispositif adopté par M. Berthelot :

Le calorimètre en platine repose, par l'intermédiaire de trois pointes de liège, sur le fond d'un cylindre de cuivre. Les parois de ce dernier sont plaquées intérieurement d'argent poli, de manière à réduire autant que possible le rayonnement. Ce système est placé dans une deuxième enceinte constituée par un cylindre de cuivre à doubles parois, entre lesquelles se trouve une grande masse d'eau; ce deuxième cylindre repose également sur trois supports de liège. Enfin l'enveloppe externe est recouverte d'un feutre très épais qui empêche le réchauffement de l'appareil par l'opérateur.

Nous ajouterons que le vase calorimétrique peut être muni d'un couvercle et que dans la masse d'eau externe plongent un agitateur et un thermomètre.

On disposera le calorimètre dans une salle abritée contre les rayons du soleil. Il est important aussi d'y placer plusieurs jours avant la manipulation les liquides ou solides qui doivent être mis en œuvre, afin qu'il y ait équilibre de température entre eux et le milieu ambiant.

Thermomètres calorimétriques. — Ces thermomètres sont destinés à mesurer des variations de température de quelques degrés seulement, aussi leur échelle est-elle très restreinte. Ils sont gradués par comparaison avec des thermomètres-étalons. Chacune de leurs divisions équivaut à un $\frac{1}{200}$ de degré, mais on peut facilement, à l'aide d'une loupe, apprécier le millième de degré; il faut avoir soin pour cela de tenir le thermomètre bien vertical, de manière à éviter l'erreur de parallaxe.

Chaque thermomètre calorimétrique porte inscrits sur sa tige

le poids du mercure qu'il contient, le poids du verre de la cuvette et le poids du verre de la tige. Ces données permettent de calculer sa valeur en eau.

Comparaison des thermomètres. — Dans certaines déterminations, notamment dans la mesure des chaleurs de neutralisation, il est nécessaire de connaître au même moment la température de deux liquides différents. Comme, d'autre part, il est très rare de rencontrer deux thermomètres dont les indications concordent exactement, il faut savoir déterminer l'écart qui existe entre leurs indications.

S'il s'agit de comparer deux thermomètres seulement, on peut opérer de la manière suivante :

On place dans le calorimètre une quantité d'eau suffisante pour en remplir les deux tiers. On y fait plonger également les deux thermomètres qui servent en même temps d'agitateurs ; on remue constamment le liquide, en s'arrêtant à chaque demi-minute pour lire alternativement les deux échelles thermométriques.

Exemple :

La comparaison des deux thermomètres A et B a donné les chiffres suivants :

	Thermomètre A.	Thermomètre B.
1re minute	15°,325	
		15°,155
2e »	15°,325	
		15°,155
3e »	15°,325	
		15°,155
4e »	15°,325	
		15°,155
5e »	15°,325	
		15°,155

On en déduit :

$$A = B + 0^{\circ},170.$$

Mais il peut se faire que la température du calorimètre, au lieu de rester constante, s'élève ou s'abaisse. Dans ce cas on opère de même ; seulement on admet qu'au moment où on fait la lecture du thermomètre B (c'est à-dire à la demi-minute), la température de A correspond à la moyenne des deux lectures faites sur ce thermomètre au commencement et à la fin de la minute ; on fait la différence entre cette moyenne et la lecture faite sur B, et la moyenne de ces différences donne l'écart entre les deux thermomètres.

L'exemple suivant fera comprendre cette manière d'opérer.

Thermomètre A.			Thermomètre B.	
1′	10°,480	moyenne = 10°,490 —	10°,320	
2′	10°,500	— 10°,330, moyenne de	. . . .	= 0°, 160
3′	10°,520		10°,340	
4′	10°,538		10°,360	
5′	10°,562		10°,380	
			10°,400	

En prenant la moyenne des nombres inscrits dans la dernière colonne, on trouve :

$$A = B + 0°,170.$$

DÉTERMINATION DE LA CHALEUR DE NEUTRALISATION. — Soit à déterminer la chaleur de neutralisation de la pipéridine par l'acide chlorhydrique.

On prépare d'abord une solution titrée contenant exactement une molécule d'acide chlorhydrique (36 gr. 5) par litre. On dissout d'autre part 42 gr. 5 (1/2 mol.) de pipéridine dans 2 litres d'eau. Ces liqueurs sont placées dans des vases semblables et conservées l'une près de l'autre pendant plusieurs jours, dans une salle dont la température est constante, de telle sorte que leurs températures soient aussi voisines que possible.

On opère alors de la manière suivante :

On verse un certain volume, soit 100 cc., de la liqueur basique dans un calorimètre en platine que l'on place au centre de la double enceinte, comme il a été dit plus haut. D'autre part, on mesure exactement, au moyen d'une fiole jaugée, 50 cc. de solution chlorhydrique ; cette fiole est également placée dans une double enceinte voisine de la précédente. Enfin on fait plonger dans les liquides deux thermomètres qu'on a préalablement comparés. Cela fait, on lit alternativement les deux thermomètres ; leurs indications doivent concorder à quelques centièmes de degré près.

Voici un exemple d'une opération de ce genre :

	Thermomètre A.	Thermomètre B.
	Pipéridine = 100^{cc} (1 mol. = 2 l.)	HCl = 50^{cc} (1 mol. = 1 l.)
1′	12°,520	
2′		12°,350
3′	12°,520	
4′		12°,350
5′	12°,520	
6′		12°,350

Les deux thermomètres ont été comparés ; on a trouvé :

Thermomètre B = Thermomètre A — 0°,240.

La température de la solution chlorhydrique rapportée au thermomètre A est donc :

$$12°,350 + 0°,240 = 12°,590.$$

Aussitôt la dernière lecture faite, on enlève le thermomètre de la solution chlorhydrique, on saisit la fiole avec une pince en bois de manière à ne point l'échauffer, et on en verse rapidement le contenu dans la liqueur basique. On mélange alors vivement les liquides en se servant du thermomètre comme agitateur, en interrompant seulement à la fin de chaque minute pour faire les lectures. Voici les chiffres obtenus dans la seconde partie de l'expérience :

7e	minute.....	16°,780
8	—	16°,760
9	—	16°,740
10	—	16°,720
11	—	16°,700

Pour faire le calcul, on admet que les chaleurs spécifiques des deux solutions ne diffèrent pas sensiblement de celles de l'eau, et l'on écrit que la chaleur dégagée est égale au produit de la variation de température par les masses échauffées.

Le poids total de ces dernières est le suivant :

Solution acide.....	50 gr.
Solution basique.....	100
Calorimètre et partie plongée du thermomètre, valeur en eau.....	2,8
	152,8

Il s'agit maintenant d'évaluer la variation de température, c'est-à-dire la différence entre les températures finale et initiale.

La température finale est 16°,780; mais comme, dans chacune des minutes qui suivent l'expérience, la température du calorimètre s'abaisse régulièrement de 0°,020, en rapportant la réaction à la minute 6 1/2, la température finale sera 16°,780 + 0°,010 = 16°,790. Quant à la température initiale, on a : pour la solution chlorhydrique, 12°,590, et pour la solution basique, 12°,520.

Comme le mélange a été opéré entre la 6e et la 7e minute, on admet que, jusqu'à la demi-minute, les deux liquides ont la température moyenne d'un simple mélange et que, pendant la seconde moitié de cette même minute, ils possèdent la même

température qu'au commencement de la minute suivante. La température moyenne sera donc :

$$\frac{(102{,}8 \times 12°{,}520) + (50 \times 12°{,}590)}{152{,}8} = 12°{,}540.$$

La différence entre les températures finale et initiale sera

$$16°{,}790 - 12°{,}540 = 4°{,}250$$

et la chaleur dégagée :

$$Q = 4{,}25 \times 152{,}8 = 648^{cal}4$$

ce qui fait, pour une molécule de pipéridine (= 2 litres) :

$$Q = 618{,}4 \times 20 = 12\,960^{cal}.$$

On a donc sensiblement 13 grandes calories pour la chaleur de neutralisation de la pipéridine par l'acide chlorhydrique vers 15°.

DÉTERMINATION DE LA CHALEUR DE DISSOLUTION. — La substance, finement pulvérisée et passée à travers un tamis de soie si elle est solide, est placée dans un flacon qu'on abandonne pendant vingt-quatre heures près du calorimètre, pour qu'elle prenne exactement la température ambiante.

Pour faire l'expérience, on place dans le calorimètre un certain volume d'eau (400 cc. par exemple), tel que la solution renferme environ une molécule de substance pour 2 litres, et l'on suit la variation de la température de cette eau pendant quelques minutes au moyen d'un thermomètre. Lorsque la variation est devenue régulière, on laisse tomber dans le calorimètre une quantité déterminée du corps, et l'on agite vivement au moyen du thermomètre de façon que la dissolution s'opère en moins d'une minute. On continue la lecture du thermomètre pendant les cinq minutes qui suivent, de minute en minute.

La substance peut être pesée dans une cartouche de papier glacé préalablement tarée. D'autre part, pour certaines substances peu solubles, M. Berthelot emploie un écraseur en platine de forme particulière dont on calcule la valeur en eau.

Voici un exemple qui fera comprendre aisément la manipulation :

Supposons qu'il s'agisse de déterminer la chaleur de dissolution de la pipéridine dans l'eau. On introduit une certaine quantité de substance dans une ampoule de verre mince. On plonge l'ampoule dans l'eau du calorimètre afin qu'elle ait exactement la même température que cette eau. On suit pendant quelque temps la marche du thermomètre; on brise alors l'ampoule au moyen de l'écraseur, on agite de manière que la dissolution soit faite avant la fin de la minute et on continue les lectures.

Voici les données de l'expérience :

Substance.....	10 gr. 75
Eau.....	200 cc.
Valeur en eau du thermomètre, calorimètre et écraseur.....	3 gr. 8
	214 gr. 55

La lecture du thermomètre a fourni les chiffres suivants :

1re minute.....	10°,320
2e —	10°,320
3e —	10°,320
4e —	10°,320
Rupture de l'ampoule.	
5e minute.....	14°,010
6e —	13°,990
7e —	13°,968
8e —	13°,950
9e —	13°,930

Soit Δt la variation de la température, on a :

$$\Delta t = 14°,010 - 10°,320 = 3°,690.$$

Si l'on admet que la dissolution est effectuée à la demi-minute, il faut ajouter à cette quantité 0°,010 puisque le calorimètre perd 0°,020 par minute dans la période finale.

On a donc pour expression de la chaleur dégagée par la dissolution de 10 gr. 75 de pipéridine :

$$Q = 3,700 \times 214,55 = 793^{cal}\ 8;$$

et pour une molécule = 85 gr. :

$$Q = \frac{73,8 \times 895}{10,75} = 6\,350^{cal}.$$

DÉTERMINATION DE LA CHALEUR DE COMBUSTION. — *Bombe calorimétrique de M. Berthelot.* — Cet appareil se compose d'un récipient en acier doublé intérieurement d'une feuille de platine ou d'émail (bombe Malher), susceptible de résister à une pression de 200 à 300 atmosphères. Il peut être fermé au moyen d'une tête conique, ajustée à frottement, qu'on fixe elle-même solidement, au moyen d'un couvercle d'acier vissé sur la bombe et dont le pas de vis est extérieur à celle-ci. La bombe doit être hermétiquement fermée, de façon que, étant remplie d'oxygène à la pression de 30 atmosphères, aucune bulle gazeuse ne s'échappe lorsqu'on la plonge dans le calorimètre. A cet effet, on graissera toujours très légèrement le bord supérieur de la partie conique.

Pour le serrage, on se sert d'un second couvercle emboîtant

le premier et relié à lui par deux tenons et deux rainures, comme le montre la figure 28.

La tête de la bombe est percée en son centre d'un orifice sur lequel est ajustée une tubulure; dans cette tubulure pénètre une vis creuse jouant le rôle de robinet et munie à sa partie supérieure d'un disque qui permet de la serrer.

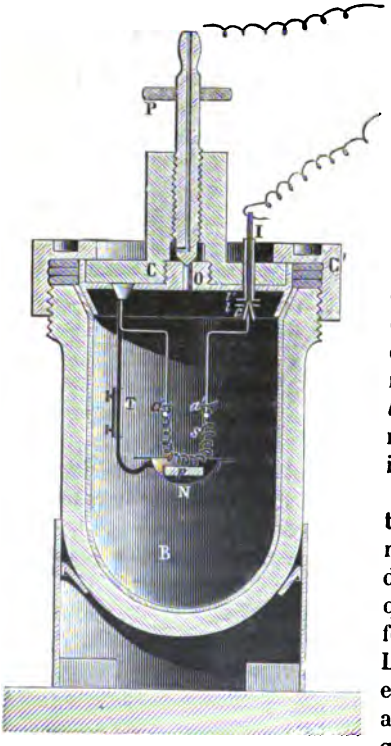


Fig. 28. — Bombe calorimétrique de M. Berthelot.

La tête porte une seconde tubulure latérale : celle-ci est munie d'un ajutage d'ivoire isolant, traversé par un fil de platine I; l'extrémité inférieure de ce fil pénètre à frottement dur dans un petit cylindre creux, également en platine, qui constitue la partie terminale du fil a'. Deux lames l, l' de platine et de mica assurent la protection de l'émail isolateur.

En T se trouve un conducteur de platine, dont la conformation permet de baisser ou d'élever le support circulaire qui soutient la capsule N renfermant la substance à brûler. La spirale s est en fer doux : elle doit se trouver en contact avec la pastille p, de telle sorte qu'au moment où le courant passe, le fer brûle et provoque la combustion du corps. La spirale de fer est attachée aux conducteurs a et a' au moyen de fil de platine très fin. Sa chaleur de combustion a été déterminée au préalable [1].

On pèse une quantité de substance telle que l'élévation de température du calorimètre soit de 2 ou 3 degrés. On en fait une pastille en la comprimant dans un moule bien sec de forme spéciale, et on détermine très exactement son poids

1. A cet effet, on se sert d'une spirale de longueur constante obtenue en enroulant un certain nombre de fois le fil de fer autour d'une épingle étalon.

dans la capsule de platine où elle doit brûler. La substance doit toucher la spirale de fer et non pas les montants voisins.

On ferme alors la bombe et, par la vis creuse, on introduit de l'oxygène à la pression de 25 atmosphères. On ferme ensuite au moyen du pointeau, on introduit la bombe dans le calorimètre, en la plaçant exactement au centre de manière à ne pas gêner les mouvements de l'agitateur; on verse dans le calorimètre 2 litres d'eau, on y plonge un thermomètre, et on agite pendant quelques minutes, en notant la température de minute en minute.

Lorsque la variation de la température est devenue régulière pendant cinq minutes, on fait passer l'étincelle, et on continue les lectures; le thermomètre monte pendant plusieurs minutes, puis la température décroît de nouveau régulièrement : l'opération est terminée.

On laisse alors échapper la majeure partie des gaz renfermés dans la bombe, on dévisse un peu le couvercle, et, pour le détacher tout à fait, on refoule un peu d'oxygène dans l'appareil.

Remarque. — Comme on n'a pas fait le vide dans la bombe avant l'expérience, celle-ci renfermait de l'air et par conséquent de l'azote, qui a été transformé partiellement en acide azotique par l'oxygène sous l'influence de l'étincelle électrique. Cet acide a dégagé en se formant une quantité de chaleur dont il importe de tenir compte. Pour cela, on lavera soigneusement l'intérieur de la bombe avec de l'eau distillée, et on dosera l'acidité des eaux de lavage.

Pour éviter une correction due à la vaporisation partielle de l'eau résultant de la combustion du corps, on aura soin d'introduire dans la bombe, avant l'expérience, une quantité d'eau déterminée, de telle sorte que l'atmosphère intérieure soit déjà saturée, et que l'eau provenant de la combustion se condense totalement.

Correction de refroidissement. — Dans toutes les opérations précédentes, nous avons pris pour température de la réaction ou de la dissolution la moyenne entre les températures lues au commencement et à la fin de la minute; mais quand la variation de température se produit pendant plusieurs minutes, cette méthode ne peut plus être appliquée. Or, pendant le cours de l'opération, le calorimètre perd une certaine quantité de chaleur (rayonnements, contact de l'air et des supports, évaporation, etc.). Il importe donc d'introduire une correction dite *correction de refroidissement.*

Dans le système le plus généralement employé, on ne tient pas

compte de la température du milieu ambiant, on mesure simplement la variation de température pendant les cinq minutes qui ont précédé l'expérience et pendant les cinq minutes qui l'ont suivie, et on admet que l'excès de la variation de température Δt_n éprouvée pendant la onzième minute par exemple sur la variation Δt_0 éprouvée au début de l'expérience est proportionnel à la différence entre la température actuelle et la température initiale, soit :

$$\Delta t_n - \Delta t_0 = K\,(t_n - t_0).$$

Cela posé, soient

$$t_1,\ t_2,\ t_3,\ t_4,\ t_5,$$

les températures lues pendant les cinq minutes préliminaires,

$$\theta_1,\ \theta_2,\ \theta_3,\ \theta_4,\ \theta_5,$$

les températures lues pendant la réaction, et

$$T_1,\ T_2,\ T_3,\ T_4,\ T_5,$$

celles qui sont lues pendant la période finale.

Si on applique l'hypothèse précédente pendant la minute qui sépare t_5 de θ_1, et si on admet que la température pendant cette minute est la moyenne de ces deux températures, soit $\frac{t_5 + \theta_1}{2}$, on aura

$$\Delta\theta - \Delta t_0 = K\left(\frac{t_5 + \theta_1}{2} - t_5\right)$$

Si on continue pour chacune des minutes

$$\theta_1\ \theta_2,\ \theta_2\ \theta_3,\ \theta_3\ \theta_4,\ldots$$

on a

$$\Sigma\,\Delta\theta = n\,\Delta t_0 + K\left(\frac{t_5}{2} + \theta_1 + \theta_2 + \theta_3 + \ldots\ldots \frac{\theta_n}{2} - nt_5\right).$$

Il reste à déterminer K; pour cela on considère les périodes initiale et finale, et l'on déduit par un raisonnement analogue

$$K = \frac{\Delta T t - \Delta t_0}{T_3 - t_3}$$

T_3 et t_3 étant les températures moyennes des deux périodes. On a donc

$$\Sigma\,\Delta\theta = n\,\Delta t_0 + \frac{\Delta T - \Delta t_0}{T_3 - t_3}\left(\frac{t_5}{2} + \theta_1 + \theta_2 \ldots\ldots + \frac{\theta_n}{2} - nt_5\right).$$

La quantité $\Sigma\,\Delta\theta$ représentant la *correction de refroidissement* devra être ajoutée à la différence $\theta_n - t_5$.

Exemple. — Combustion de la quinone $C^6H^4O^2$.

Poids de la substance $= 0^{gr},7622$.

Valeur en eau du calorimètre avec ses accessoires (bombe, oxygène, agitateur, thermomètre) $= 2398^{gr},8$.

La lecture du thermomètre a donné les chiffres suivants :

1° Période préliminaire.	2° Combustion.	3° Période finale.
13°,780	15°,010	15,696
13°,780	15°,670	15°,686
13°,780	15°,706	15°,675
13°,780		15°,665
13°,780		15°,654

On a

$$\Delta t_0 = 0{,}000$$
$$\Delta T = 0{,}010.$$

Élévation brute de température : 15°,706 — 13°,780 = 1°,926.

La correction de refroidissement C sera calculée au moyen de la formule établie plus haut.

$$C = \frac{0{,}010}{15{,}676 - 13{,}780}(6{,}890 + 15{,}010 + 15{,}670 + 7{,}853 - 3 \times 13{,}780) = 0°{,}021$$

L'élévation de température corrigée est donc

$$1°{,}926 + 0°{,}021 = 1°{,}947$$

Ce qui fait pour la chaleur Q, dégagée par la combustion de 0gr,7622 de quinone :

$$Q = 2398{,}8 \times 1{,}947 = 4670^{cal}{,}46.$$

Il faut retrancher de cette quantité :

1° La chaleur dégagée par la combustion du fil de fer (soit 20cal,77).

2° La chaleur dégagée par la formation d'une petite quantité d'acide nitrique, laquelle, dans cette expérience, était égale à 16cal,126.

Le nombre ainsi corrigé devient :

$$Q = 4633^{cal}{,}56$$

et pour 1 gr. de substance :

$$Q = 4633{,}56 : 0{,}7622 = 6079^{cal}{,}2$$

pour une molécule $C^6 H^4 O^2 = 108$.

$$Q = 108 \times 6079{,}2 = 656500^{cal}.$$

Telle est la chaleur de combustion *à volume constant* d'une molécule de quinone. Pour connaître la chaleur de combustion à pression constante, on se sert de la formule :

$$Q_{T_p} = Q_{T_v} + 0{,}5424\,(N - N') + 0{,}002\,(N - N')t,$$

dans laquelle

N est le nombre d'unités de volume moléculaire occupées par les composants,

N′ représente le nombre correspondant d'unités de volumes moléculaires occupées par les produits de la réaction,

Q_{T_p} étant la chaleur dégagée à pression constante par une réaction effectuée à la température T,

Q_{T_v} la chaleur à volume constant dégagée par la même réaction à la même température.

Dans l'exemple choisi on a :

$$C^6H^4O^2 + 6O^2 = 6CO^2 + 2H^2O.$$

$$N = 6; N' = 6; N - N' = 0.$$

La chaleur de combustion à volume constant se confond donc, dans ce cas particulier, avec la chaleur à pression constante.

CHALEUR DE FORMATION A PARTIR DES ÉLÉMENTS. — Une molécule de quinone produit, en brûlant, 6 molécules de CO^2 et 4 molécules de H^2O. Or, la formation d'une molécule de CO^2 à partir du carbone diamant et de l'oxygène dégage $94^{cal},3$ (grandes calories), d'autre part la formation d'une molécule d'eau liquide à partir de l'hydrogène et de l'oxygène est accompagnée d'un dégagement de 69^{cal}.

Si les différents atomes qui composent la quinone n'avaient perdu en s'unissant une certaine quantité d'énergie, la combustion d'une molécule de quinone dégagerait

$$Q = 6 \times 94,3 + 2 \times 69 = 703^{cal},8.$$

Or nous avons trouvé expérimentalement le nombre $656^{cal},5$.

La différence entre ces deux nombres représente *la chaleur de formation à partir des éléments*, carbone, hydrogène, oxygène, soit $+ 47^{cal},3$.

Pour la chaleur de combustion des corps liquides, des composés chlorés ou sulfurés, nous renverrons au *Traité de calorimétrie pratique* de M. Berthelot.

CHAPITRE IV

ANALYSE ÉLÉMENTAIRE

Essais préliminaires.

De même que l'analyse minérale, l'analyse quantitative d'une matière organique doit être précédée d'une analyse qualitative. Le mode opératoire varie, en effet, suivant la composition de la substance. On doit donc constater, avant tout, à côté du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène, la présence possible de l'azote, du soufre, du phosphore, du chlore, du brome ou de l'iode et des éléments fixes.

Recherche de l'azote. — Dans un tube à essai, on introduit environ 1 centigramme de substance avec un petit morceau de potassium. On chauffe à la flamme d'un bec de gaz : lorsqu'on a aperçu la vive lueur produite par la combustion du potassium, la réaction est terminée. Sans laisser refroidir le tube, on le porte dans un verre à expérience contenant un peu d'eau où il se brise. On filtre pour séparer les débris de verre et le charbon. Si la matière contenait de l'azote, il s'est formé du cyanure de potassium; en ajoutant à la solution deux ou trois gouttes d'une solution de sulfate ferreux contenant un peu de sulfate ferrique, puis de l'acide chlorhydrique pour neutraliser, on voit la liqueur se colorer en bleu et des flocons bleus se déposer [1].

Ce procédé est très sensible, et il réussit dans tous les cas qui se présentent dans la pratique. Il est plus sûr que celui qui consiste à chauffer la substance avec de la chaux sodée et à constater le dégagement d'ammoniaque.

1. Ces derniers s'apercevront plus aisément si l'on filtre la liqueur sur du papier blanc qui coagulera le bleu de Prusse formé. On peut également rechercher le cyanure à l'état de sulfocyanate ferrique, mais la réaction est moins nette.

Recherche du soufre. — La matière bien desséchée est introduite dans le fond d'un petit tube fermé avec un petit morceau de sodium. On chauffe, et, après combustion du sodium, on porte dans un verre contenant de l'eau, comme dans la recherche de l'azote. Si la matière était sulfurée, il s'est formé du sulfure de sodium, que l'on reconnaît facilement à l'odeur, et par son action sur une lame d'argent ou sur du papier à l'acétate de plomb, s'il n'y a pas de phosphore en présence, et au moyen du nitroprussiate de sodium dans le cas contraire.

Recherche du phosphore. — On calcine la matière dans un creuset de porcelaine fermé, on détache le charbon, on le broie, et on l'introduit dans un petit tube avec environ la moitié de son volume de magnésium en poudre. On chauffe assez fortement, en ayant soin d'agiter le tube pour que les gaz qui se dégagent ne projettent pas la masse pulvérulente au dehors. S'il y a du phosphore, on aperçoit une lueur phosphorescente dans le tube et on constate quelquefois un petit dépôt de phosphore rouge. La plus grande partie du métalloïde se trouve combinée à l'état de phosphure de magnésium. On brise le tube sur une soucoupe. En soufflant sur les fragments avec la bouche ou en les humectant avec de l'eau, on provoque le dégagement de l'hydrogène phosphoré, facilement reconnaissable. Le phosphore, comme d'ailleurs aussi le soufre, peut être décelé par les méthodes usuelles de l'analyse minérale, après que l'on aura oxydé totalement la matière organique par les procédés applicables au dosage de ces éléments (Voy. p. 108).

Recherche du chlore, du brome et de l'iode. — Si la matière est liquide, on peut en enflammer une petite quantité au bout d'une baguette de verre, en recouvrant la flamme d'un verre renversé dont on a, au préalable, humecté les parois avec de l'eau distillée. Les acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique qui prennent naissance dans la combustion se dissolvent. On ajoute un peu d'eau distillée, on filtre et on recherche les halogènes au moyen du nitrate d'argent.

Un bon procédé consiste à prendre dans la boucle d'un fil de platine, disposé comme pour faire une perle, un peu d'oxyde de cuivre. On chauffe cette perle au rouge dans un bec Bunsen, on l'humecte avec de l'eau et on la chauffe de nouveau; on ne doit observer aucune coloration de la flamme. On prend alors sur l'oxyde un peu de la substance, et on chauffe dans la partie oxydante de la flamme. Si la substance renferme un élément

halogène, on perçoit très nettement la coloration bleue ou verte que donne à la flamme le composé cuivrique.

Le premier de ces deux procédés est peu sensible et pas toujours infaillible; le second est trop sensible, car il permet de déceler des traces absolument impondérables d'halogènes. Aussi a-t-on recours beaucoup plus généralement à des méthodes de désagrégation semblables à celles que l'on emploie pour le dosage des éléments en question. Ainsi, si le composé est peu volatil, on le calcinera dans un petit tube avec de la chaux pure, et on recherchera ensuite les hydracides par le nitrate d'argent après avoir repris la masse par de l'acide nitrique dilué pur et filtré la liqueur. On s'assurera bien entendu que la chaux employée ne contient pas de quantité appréciable de chlore.

S'il s'agit d'un corps volatil, on le chauffera en vase clos avec de l'acide nitrique fumant pur et du nitrate d'argent (Voy. la *méthode de Carius*, p. 104).

Recherche de la partie fixe. — Cette recherche est absolument indispensable, car la présence de métaux dans un composé organique oblige à modifier du tout au tout le procédé de combustion.

L'essai est d'ailleurs fort simple; il suffira presque toujours de calciner quelques centigrammes de substance dans un creuset de platine et en flamme oxydante jusqu'à disparition complète du graphite et de constater la présence ou l'absence d'un résidu fixe et incombustible. La fusibilité, l'aspect et la couleur de ce résidu donneront des indications approximatives sur sa nature, qu'on pourra d'ailleurs achever de déterminer par des réactions appropriées.

I. — Dosage du carbone et de l'hydrogène.

C'est l'opération qu'on désigne sous le nom de *combustion*. Elle consiste, en effet, à brûler le carbone et l'hydrogène de la matière et à recueillir et à peser l'acide carbonique et l'eau formés à leurs dépens.

On emploie comme corps comburants l'oxyde de cuivre et l'oxygène gazeux.

L'oxyde de cuivre s'obtient en grillant, dans un moufle chauffé au rouge, des planures de cuivre du commerce[1]. On

1. On utilise fréquemment aussi l'oxyde de cuivre en fils qui a l'avantage de fournir moins de poussière.

doit s'assurer, avant de monter son tube, que l'oxyde ne renferme pas de chlorure, en opérant comme nous l'avons indiqué à propos de la recherche du chlore.

L'oxygène se prépare ordinairement par calcination du chlorate de potasse dans la cornue de Salleron[1]. On l'emmagasine dans un grand gazomètre d'où on le répartit ensuite suivant les besoins dans de petits gazomètres de 25 litres. L'oxygène doit naturellement être employé pur et sec. Pour cela on le fait passer au sortir du gazomètre dans un appareil tel que celui que représente la figure 29, comprenant une série de tubes en U, garnis, en nommant les matières dans l'ordre de passage du gaz, de ponce potassée, de fragments de potasse fondue, de chlorure de calcium, enfin de ponce sulfurique. Comme l'appareil doit servir à un grand nombre de combustions, il importe que la masse de ces matières soit assez considérable. En sortant, le gaz traverse un petit barboteur à acide sulfurique qui permet de vérifier la vitesse du passage.

Dans certains laboratoires, on emploie l'oxygène industriel comprimé dans des réservoirs. On a constaté que ce gaz contenait toujours des quantités appréciables de matières carbonées (oxyde de carbone, huile provenant des pompes de compression). Il n'est pas inutile, lorsqu'on emploie ce gaz, d'intercaler entre le réservoir et les appareils de purification un petit tube à oxyde de cuivre chauffé au rouge. On transforme ainsi le carbone de ces matières en acide carbonique qui est ensuite absorbé dans l'appareil de purification.

Montage de l'appareil. — La combustion s'opère dans un tube en verre de Bohème, le plus infusible qu'on pourra trouver, chauffé sur une grille à gaz. Ce tube doit dépasser la grille d'environ 3 ou 4 centimètres à chaque extrémité. Il est soutenu par une gouttière en fer; on interpose en outre entre le verre et le métal de la toile d'amiante, pour éviter l'adhérence qui se produirait sous l'action de la chaleur. A 5 centimètres d'une des extrémités, on place un rouleau de toile de cuivre ayant 1 centimètre de longueur, afin d'arrêter l'oxyde de cuivre et on remplit d'oxyde jusqu'à 25 centimètres environ de l'autre extrémité. On y loge un semblable rouleau de toile de cuivre; c'est en cet endroit que se trouvera la matière à brûler. En avant, on placera un rouleau de cuivre oxydé, obtenu en enroulant un morceau de toile de cuivre de 15 à 20 centimètres

1. On emploie couramment aujourd'hui l'oxylithe comme matière première pour la préparation de l'oxygène pur.

de longueur autour d'un gros fil de même métal. On en règle le diamètre de telle façon que le système entre dans le tube à frottement assez dur pour que les gaz ne puissent circuler facilement entre le rouleau et la paroi du tube. Avec une pince, on fait une boucle aux deux extrémités du fil. On pourra ainsi facilement introduire ou retirer le rouleau au moyen d'une tige de cuivre terminée par un crochet. Le rouleau terminé est oxydé à la flamme de la lampe d'émailleur.

Cette disposition convient lorsque la substance ne contient que du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène.

Les corps azotés, surtout ceux où l'azote est uni à l'oxygène, peuvent dégager dans la combustion de l'hypoazotide dont l'absorption viendrait fausser les résultats. Il est nécessaire alors de placer à la sortie du tube un rouleau de toile de cuivre préparé comme il a été dit plus haut. On l'oxyde en le chauffant à la lampe d'émailleur, puis on le réduit. Quelques auteurs recommandent d'effectuer la réduction dans un courant d'hydrogène. Il vaut mieux employer comme réducteur l'acide formique. On a un tube en verre vert ayant environ 30 centimètres de longueur, fermé à une extrémité; on y verse une ou deux gouttes d'acide formique, puis on y introduit, chaud, le rouleau oxydé; il est bon de mettre par-dessus un second rouleau, également chaud, lequel fixera l'oxygène qui pourra rentrer dans le tube et préservera le premier de toute oxydation. Sous l'influence de la chaleur, l'acide est vaporisé, et on voit apparaître instantanément la belle couleur du cuivre réduit. On porte alors le tube sur une grille et on le chauffe en commençant par l'extrémité fermée, de façon à chasser toute trace d'acide formique. Quand tout le tube a été chauffé, on éteint la grille et, sitôt qu'on le peut, on bouche avec un bon bouchon de caoutchouc[1].

On obtient ainsi un métal poreux qui décompose énergiquement toute trace de composé nitreux.

Dans le cas particulier d'une substance chlorée, l'opération de la réduction peut être évitée : il suffit d'employer, à la place du rouleau de toile de cuivre, un faisceau de fils d'argent qui remplit le même objet.

La matière, qui doit être préalablement desséchée, sera pesée soit dans une petite nacelle de platine (substances solides ou

1. On peut également employer l'alcool méthylique et chasser l'excès de ce dernier en chauffant le rouleau dans une étuve, à 150°, pendant 1/2 heure.

liquides visqueux non volatils), soit dans une ampoule de verre (liquides volatils). On en prend une quantité qui varie entre 0 gr. 2 et 0 gr. 4, suivant la teneur supposée en carbone.

Si l'on emploie la nacelle, on chauffe celle-ci au rouge pendant quelques instants sur la lampe d'émailleur; on la laisse refroidir dans un dessiccateur, et on la pèse. On y verse ensuite la substance, dont on note le poids, et on la laisse dans le dessiccateur jusqu'au moment de l'introduire dans le tube. On se servira pour cela de la tige de cuivre terminée par un crochet qui sert à la manœuvre du rouleau de cuivre oxydé.

Pour les liquides volatils, on souffle dans un tube de verre une petite ampoule d'un diamètre tel qu'elle entre facilement dans le tube à combustion. On la pèse vide, après l'avoir abandonnée pendant quelque temps dans le dessiccateur, puis on la remplit. Pour cela, on la chauffe doucement au-dessus d'un bec de gaz, la pointe étant renversée dans le liquide. On éloigne la flamme, le liquide monte. On la retourne alors, de façon à faire tomber dans la panse le liquide qui remplit la queue et on ferme à la flamme l'extrémité de cette queue. On pèse, et on abandonne dans le dessiccateur. Au moment de l'introduire dans le tube, on casse l'extrémité de la pointe; on retire rapidement le rouleau de cuivre oxydé, et on engage l'ampoule dans le tube, la pointe en avant. On introduit derrière le rouleau de cuivre oxydé, et on le pousse brusquement, de façon à provoquer la rupture de l'ampoule, puis on met rapidement le bouchon.

Cette extrémité du tube est fermée par un bouchon de caoutchouc bien choisi, exempt de fissures. Il est percé d'un trou dans lequel s'engage un tube de verre relié, par l'intermédiaire d'un tube de caoutchouc, avec l'appareil à dessécher l'oxygène.

Le tube de caoutchouc doit être choisi avec grand soin, ne pas présenter de fuites. Il ne doit jamais avoir servi au passage de gaz d'éclairage ou de tout autre gaz, car le caoutchouc dissout ces gaz et les restitue ensuite. On y place une pince à vis qui permet de régler la vitesse du courant gazeux.

S'il s'agit de comburer une matière volatile à basse température, on ne peut songer à l'introduire en masse au sein du tube, car la combustion aurait lieu trop rapidement. On la fait passer dans une ampoule portant deux prolongements dont l'un pénètre à travers le bouchon qui ferme le tube, et dont l'autre, effilé, reçoit le caoutchouc qui amènera l'oxygène. L'oxyde de cuivre étant chauffé au rouge, on mène la distillation du produit avec la lenteur suffisante en immergeant l'ampoule dans de l'eau

à la température voulue. Quant tout a distillé, on brise la pointe : l'oxygène en passant balaie les dernières traces de substance.

Si la matière contient du phosphore, du sélénium, de l'arsenic ou des métaux alcalins ou alcalino-terreux, la combustion devra être effectuée de préférence en tube fermé et en présence de chromate de plomb (Voy. plus loin). On peut toutefois se borner à recouvrir la substance, contenue dans une nacelle, d'une couche de chromate de plomb récemment fondu

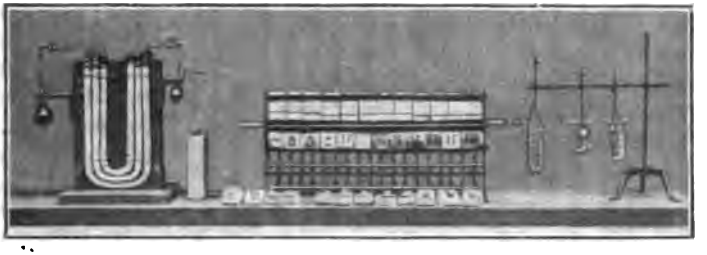


Fig. 29. — Dosage du carbone et de l'hydrogène.

et pulvérisé. Dans ces conditions, les métalloïdes sont retenus à l'état de sels oxygénés (sulfates, phosphates, etc.), et les métaux passent à l'état d'oxydes, tandis qu'il subsisterait une certaine quantité de carbonate si l'on opérait de la façon habituelle. Le chromate est également nécessaire lorsqu'il s'agit d'une substance très difficile à brûler.

Appareil d'absorption. — L'appareil d'absorption se compose de trois tubes :

Un tube en U garni de ponce sulfurique destiné à arrêter la vapeur d'eau. Le dispositif représenté par la figure est le plus simple et remplit très bien son office. La branche libre est fermée avec un bouchon de liège bien choisi, garni de cire à cacheter. Dans ce bouchon s'engage un petit tube coudé qui sert à établir la communication avec le tube à boules. Pour préparer la ponce sulfurique, on prend de la ponce en fragments d'environ 1 à 2 millimètres de diamètre qu'on calcine légèrement dans un petit creuset, afin de la débarrasser de toute trace de matières organiques. On l'imbibe alors d'acide sulfurique pur et on la chauffe modérément dans une capsule de platine, jusqu'à ce qu'il se dégage des fumées d'anhydride. On l'introduit encore chaude dans le tube, en la maintenant avec deux petits tampons de coton de verre, puis on place et on garnit de cire le bouchon.

En Allemagne, on emploie pour absorber l'eau un tube à chlorure de calcium, bien exempt d'alcali. Mais de nombreuses expériences ont montré que cette substance n'absorbe pas aussi bien la vapeur d'eau que la ponce sulfurique.

Pour absorber l'acide carbonique, on emploie deux tubes. Le premier est un tube de Liebig modifié, tel que celui que représente la figure; c'est le meilleur des nombreux dispositifs essayés. Il produit une pression plus forte que celui de Liebig, mais l'absorption s'y fait mieux, le barbotage étant plus parfait. On y fait pénétrer par aspiration une solution de potasse concentrée, obtenue en dissolvant dans une partie d'eau une partie de bonne potasse caustique. En ne dépassant pas cette concentration, on n'a pas à craindre la cristallisation de bicarbonate de potassium qui obstruerait le tube d'amenée du gaz. L'appareil garni de cette solution peut servir deux fois au moins.

Le tube doit être rempli seulement jusqu'à la naissance des deux boules latérales. Il faut prendre garde en montant l'appareil que le sens du passage n'est pas indifférent; l'absorption ne se fait que dans un sens, que l'expérience indique une fois pour toutes.

Après le tube à boules vient un petit tube en U. On le divise en deux capacités indépendantes, en engageant dans la partie coudée une spirale de fil de cuivre et tamponnant au-dessus du coton de verre. Dans l'une des branches on place de la ponce potassée, dans l'autre de la ponce sulfurique; on les recouvre d'un petit tampon de coton de verre, et on ajuste des bouchons munis de tubes coudés, comme on a fait pour le tube à eau. La ponce potassée vient à la suite du tube à boules; elle retient les traces d'acide carbonique qui auraient pu échapper. La ponce sulfurique arrête la vapeur d'eau que le gaz sortant a pris dans les tubes précédents.

Entre les opérations, les tubes sont bouchés au moyen de tubes de caoutchouc fermés par des bouts d'agitateur. On retire ces tubes pour la pesée: on pèse le tube à eau, puis ensemble les deux tubes à acide carbonique. Dans cette opération il est bon de ne pas trop manier les tubes avec les doigts, qui sont toujours humides, et de les essuyer soigneusement avec du papier de soie.

La jonction des tubes se fait avec du tube de caoutchouc bien exempt de fissures. On a soin de mettre bout à bout les extrémités des tubes de verre. Pour surcroît de précaution, on assure l'étanchéité des joints du tube à eau avec le tube à boules au moyen de deux ligatures de fil de cuivre fin.

Le tube à eau communique avec le tube à combustion par un bouchon de caoutchouc bien net, entrant à frottement dur.

MARCHE DE LA COMBUSTION. — On commence par priver le tube de toute trace d'humidité. Pour cela, on le chauffe au rouge dans toute sa longueur et on y fait passer lentement de l'oxygène sec. Pendant ce temps on pèse les tubes et la matière.

Le tube étant rouge et l'oxygène sortant à l'extrémité, on éteint la moitié postérieure de la grille et on maintient l'autre partie du tube au rouge sombre. Sitôt que la partie postérieure est assez refroidie pour qu'on puisse la toucher, on monte les appareils absorbants et on règle le courant d'oxygène de telle façon qu'il passe dans le tube à boules à peu près une bulle en deux secondes; alors on débouche le tube, on retire le rouleau de toile de cuivre oxydé, et on introduit la nacelle ou l'ampoule en prenant les précautions indiquées plus haut. On chauffe alors au rouge cerise la partie antérieure, puis la spirale de cuivre oxydé, en commençant par l'extrémité la plus éloignée de la matière. Les trois briques correspondant à l'emplacement de celle-ci doivent être enlevées.

Le mode de conduite du chauffage doit évidemment varier avec la volatilité de la matière. Si elle est très volatile, on ne chauffera la partie du tube où elle se trouve que tout à fait à la fin; le courant d'oxygène chaud suffit à la vaporiser et à l'entraîner sur l'oxyde de cuivre chauffé au rouge. Si elle ne se volatilise qu'à haute température, lorsque le cylindre de cuivre oxydé est rouge, on chauffe progressivement la place de la nacelle ou de l'ampoule jusqu'à atteindre la température du rouge.

On est averti que la matière commence à brûler par la buée qui vient se condenser à l'extrémité du tube, près du bouchon. Puis l'acide carbonique à son tour se dégage. On suit l'absorption, et on règle le dégagement en modérant ou accélérant le chauffage de la partie où se trouve la matière. Il ne doit pas passer plus d'une bulle par seconde. Si cette vitesse était dépassée, il faudrait rapidement éteindre sous la matière, et retirer les briques avoisinantes. Lorsqu'on voit la combustion ainsi *s'emballer*, l'opération est bien compromise.

Pour éviter que l'eau condensée séjourne dans le tube, on place en cet endroit une petite gouttière en clinquant qui s'échauffe par conductibilité. On règle la température en l'avançant ou en la reculant. L'eau doit se vaporiser lentement, sans bouillir, car la condensation de gouttelettes liquides pourrait amener la rupture du tube. Il est à peine utile de recommander de ne pas pyrogéner le bouchon.

Quand le dégagement gazeux se ralentit, on continue la

chauffe et on accélère un peu le courant d'oxygène, afin de réoxyder le cuivre réduit et de balayer l'acide carbonique contenu dans le tube. On continue jusqu'à ce que l'oxygène sorte à l'extrémité de l'appareil absorbant.

La combustion est alors terminée. On enlève les tubes absorbants, on éteint la grille, on bouche le tube et on le laisse refroidir plein d'oxygène.

On laisse l'appareil absorbant reprendre la température de la salle de la balance. On chasse l'oxygène qui le remplit en aspirant, au moyen d'un caoutchouc, environ 100 centimètres d'air purifié par passage dans un petit tube à ponce sulfurique et à ponce potassée. On pèse : l'augmentation de poids donne l'eau et l'acide carbonique.

Si l'on emploie un rouleau de cuivre réduit, il faut naturellement ne le chauffer que lorsqu'on juge que le tube est plein d'acide carbonique, c'est-à-dire lorsque la buée apparaît. On le chauffe alors au rouge vif, et on l'y maintient jusqu'à la fin.

Ce mode opératoire est le plus rapide, il convient dans la plupart des cas. Nous devons cependant décrire la méthode du *tube fermé*, ou *tube à baïonnette*, que l'on emploie pour comburer les matières difficilement combustibles et que l'action du courant d'oxygène au rouge ne suffit pas à brûler complètement. Tels sont les composés du groupe de l'anthracène. On l'appliquera également au cas des corps sulfurés et phosphorés, ainsi qu'à celui des substances qui sont très volatiles ou qui sont sujettes à se décomposer brusquement (dérivés polynitrés).

On prend un tube en verre dur; on étire une de ses extrémités à la lampe en la recourbant et on ferme la pointe. L'oxyde de cuivre est calciné modérément dans un creuset au four Perrot, en flamme très oxydante, et sans dépasser le rouge sombre. On le verse chaud sur une lame de clinquant qu'on a portée au préalable au rouge à la lampe d'émailleur pour détruire toute matière organique, et on l'introduit, aussi chaud que possible, dans un matras de verre que l'on bouche avec un bon bouchon de caoutchouc. L'oxyde de cuivre est en effet très hygroscopique.

Après avoir chauffé pendant quelques instants le tube vide au rouge sombre, dans un courant d'oxygène, afin de détruire les matières organiques qu'il peut contenir, on le rince avec un peu d'oxyde de cuivre que l'on rejette; on introduit une colonne d'oxyde d'environ 15 centimètres, puis la matière. Si celle-ci est solide, on aura avantage à procéder de la façon suivante : on desséchera soigneusement un petit flacon en verre soufflé,

bouché à l'émeri (Voy. fig. 30) dans le fond duquel aura été introduite une petite quantité d'oxyde de cuivre pulvérisé et calciné; ce flacon sera pesé d'abord tel quel, puis après addition de la quantité convenable de substance préalablement pulvérisée; on achèvera alors de le remplir avec de l'oxyde de cuivre en poudre, additionné éventuellement de chromate de plomb, et on le secouera énergiquement de façon à bien mélanger la matière et l'oxyde. Le flacon sera ensuite débouché, et vidé rapidement dans le tube à combustion que l'on maintiendra verticalement; on achèvera de rincer le flacon en y introduisant de nouvelles quantités d'oxyde, agitant et transvasant ensuite dans le tube à combustion. Si la matière est liquide, on l'a pesée dans une ampoule; on brise la pointe, on l'introduit la tige en avant, et on la rompt en laissant tomber dessus un bout de baguette de verre bien propre. On achève de remplir avec de l'oxyde de cuivre, et on place, si besoin est, une spirale de cuivre réduit.

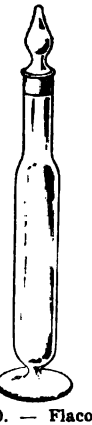


Fig. 30. — Flacon servant à peser la substance.

Le tube ainsi préparé est installé sur la gouttière de la grille; on fixe les appareils absorbants, puis on adapte à la pointe de la baïonnette, toujours fermée, le tube de caoutchouc de l'appareil à oxygène. On chauffe au rouge la partie antérieure, puis doucement l'extrémité postérieure jusqu'à la matière, en observant les mêmes précautions que précédemment.

Lorsque le dégagement gazeux se ralentit, on met l'appareil à oxygène sous pression en desserrant légèrement la vis, et avec une pince on brise adoitement la pointe de la baïonnette [1]. L'oxygène passe, réoxyde le cuivre et balaie l'acide carbonique. On constate, comme plus haut, la fin de l'opération et on termine de même.

En observant exactement les précautions que nous avons minutieusement indiquées, on obtiendra toujours des résultats d'une haute précision.

Quelques chimistes opèrent en plaçant à la sortie des appareils absorbants un aspirateur à eau. Évidemment cette pratique ne présente aucun inconvénient, mais les avantages qu'on invoque en sa faveur ne sont pas assez marqués pour que nous pensions qu'on doive s'embarrasser de cette complication.

1. On devra s'assurer auparavant qu'un vide partiel s'est produit à l'intérieur du tube.

CALCUL DE L'ANALYSE. — Si P est le poids de l'eau, P' le poids de l'acide carbonique, les poids d'hydrogène et de carbone sont donnés par les équations

$$H = \frac{P}{9}, \qquad C = \frac{P' \times 3}{11}.$$

On les exprime en teneur pour 100 du poids de la matière.
On disposera ainsi les résultats de l'analyse :

Combustion d'une matière fusible à 112°, renfermant de l'azote.

30 gr.	= nacelle +	4,6167
30 gr. = matière +	nacelle +	4,4009
Poids de la matière.....		0,2158
60 gr.	= tube à acide sulfurique +	6,5213
60 gr. = eau +	tube à acide sulfurique +	6,3853
Eau.....		0,1360

$$\text{HYDROGÈNE} = \frac{0{,}136 \times 100}{9 \times 0{,}2158} = 7\ 0/0$$

110 gr.	= tubes à acide carbonique +	11,0215
110 gr.	= acide carbonique + tubes +	10,4609
Acide carbonique.....		0,5606

$$\text{CARBONE} = \frac{0{,}5606 \times 3 \times 100}{11 \times 0{,}2158} = 70{,}85\ 0/0$$

II. — Dosage de l'azote.

La méthode de Dumas donne dans tous les cas des résultats très précis. Elle consiste à brûler la substance par combustion au contact de l'oxyde de cuivre et à recueillir et mesurer l'azote après s'être débarrassé de l'acide carbonique.

On emploie, pour chasser l'air de l'appareil au début de la combustion et pour balayer l'azote à la fin, un courant d'acide carbonique pur, que l'on produit en chauffant du bicarbonate de sodium, du carbonate de manganèse ou du carbonate de magnésium. Il vaut mieux éviter l'emploi du carbonate du manganèse qui peut contenir de l'oxyde de fer lequel dégage de l'oxyde de carbone par la calcination. Au lieu de placer la matière génératrice d'acide carbonique dans le tube même où se fait la combustion, il vaut mieux se servir d'un tube distinct. L'avantage de ce mode d'opérer réside en ce qu'on peut prendre une plus grande masse de carbonate : on ne risque pas ainsi de manquer d'acide carbonique à la fin de l'opération ; de plus, si l'on se sert de bicarbonate de sodium qui dégage de l'eau en se décomposant, on ne risque pas de voir se produire une

rupture du tube par suite du contact d'une goutte d'eau condensée sur le verre rouge.

On prend un tube en verre dur, tel que ceux qui servent pour les combustions en tube fermé. On rétrécit à la lampe une des extrémités en ménageant des étranglements de telle façon qu'on puisse y adapter un tube de caoutchouc à vide. L'oxyde de cuivre a été préparé comme pour la combustion en tube fermé, en négligeant toutefois les précautions relatives à l'humidité de l'oxyde, qui est ici indifférente. On introduit un tampon de coton de verre dans l'étranglement du tube, ensuite une colonne de 15 centimètres d'oxyde de cuivre, puis la matière en opérant comme il a été dit pour le dosage du car-

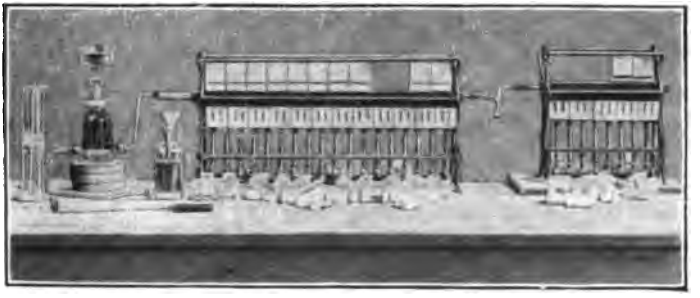


Fig. 31. — Dosage de l'azote.

bone (p. 92), de l'oxyde pur par-dessus, et enfin un rouleau de toile de cuivre réduit.

Un morceau de tube analogue, d'une longueur de 30 centimètres environ, est fermé à la lampe à une extrémité. On y introduit du bicarbonate de soude bien exempt d'ammoniaque [1] et on rétrécit l'extrémité comme celle du tube à combustion. Si le bicarbonate est pulvérulent, on frappe le tube sur la table pour ménager un canal.

Au moyen de deux bouts de caoutchouc à vide, on relie les deux tubes ainsi préparés en intercalant entre eux un petit barboteur contenant une goutte de mercure. Ce barboteur sert à condenser la vapeur d'eau émise par le bicarbonate; il permet, grâce au mercure, de suivre et de régler la vitesse du dégagement de l'acide carbonique. Ce barboteur est avantageusement remplacé par un barboteur double de Cloez garni d'acide

1. Le bicarbonate « pharmaceutique » convient particulièrement bien pour cet emploi.

sulfurique concentré. L'absorption de la vapeur d'eau est ainsi mieux assurée et de plus on retient les traces éventuelles d'ammoniaque qui pourraient provenir du bicarbonate. On assure l'étanchéité de l'ensemble au moyen de ligatures en fil de cuivre. Les deux tubes sont placés chacun sur une grille, le tube à bicarbonate étant également soutenu par une gouttière en fer garnie d'amiante (fig. 31).

L'azote est recueilli dans l'appareil spécial de M. Dupré. Cet appareil se compose d'un flacon de 250 à 300 cc. de capacité, qui porte à sa partie inférieure deux tubulures latérales, fermées par des bouchons de caoutchouc. Par l'un de ces bouchons passe un tube coudé dont l'extrémité inférieure pénètre à l'intérieur du flacon, tandis que l'autre est reliée au tube à combustion, au moyen d'un bouchon de caoutchouc. L'autre bouchon donne passage à un tube de verre fixé dans un tube de caoutchouc de 30 à 40 centimètres de longueur qui le relie à la tubulure inférieure d'un second flacon. Le goulot du premier flacon est usé à l'émeri et fermé par un bouchon creux en verre dont les bords sont taillés en biseau et dont la partie supérieure se prolonge en un tube muni d'un robinet. Un bouchon de caoutchouc reçoit ce tube et s'engage dans l'ouverture d'une cupule.

On verse dans le fond du premier vase assez de mercure pour qu'il recouvre l'extrémité du tube à dégagement, puis dans le second une lessive de potasse ordinaire (à 36° Baumé). En ouvrant le robinet supérieur et élevant le flacon libre, on remplit complètement de potasse le premier flacon : le mercure empêche la potasse de monter dans le tube adducteur.

L'appareil est alors prêt à fonctionner. On chauffe modérément le tube à bicarbonate en allumant un bec à l'extrémité la plus éloignée. L'acide carbonique se dégage et entraîne l'air contenu dans l'appareil. En même temps, on commence à chauffer le cuivre réduit. Les gaz se rendent dans le flacon et montent au sommet. En élevant le flacon libre et ouvrant le robinet, on les expulse. Peu à peu l'air est chassé; on reconnaît qu'il l'est complètement lorsque le gaz qui se rend dans le flacon s'absorbe intégralement dans la potasse. On favorise l'absorption par une pression qu'on établit en élevant le flacon libre.

Le temps nécessaire à l'expulsion totale de l'air peut être très réduit si l'on fait le vide dans le tube au moyen d'une trompe à eau. Parmi les nombreux dispositifs décrits à cet effet, l'appareil que représente la figure 32 est particulièrement

commode. Il se compose d'un tube manométrique d'un faible diamètre A G B C F réuni par le tube H à un appareil de Dupré un peu modifié.

Ce tube manométrique, dont la hauteur au-dessus de H doit être d'environ 80 centimètres, porte un robinet R à 3 voies qui sert à établir la communication avec la trompe par l'intermédiaire du tube E. Un tube latéral A sera adapté au tube à combustion.

L'appareil Dupré modifié comporte une boule D surmontée d'un tube de 3 à 4 centimètres de diamètre, de 20 à 25 centimètres de hauteur. Ce tube terminé par une pointe est fermé par un robinet J. La pointe soutient une cupule comme dans l'appareil ordinaire.

Tout l'ensemble est porté par une planchette qu'un mouvement de crémaillère permet d'élever ou d'abaisser de façon à pouvoir mettre le tube A exactement dans l'axe du tube à combustion.

Pour faire fonctionner l'appareil, on commence par introduire en D une quantité de mercure telle que son niveau dépasse de 1 centimètre environ l'ouverture du tube H, puis la boule et le tube sont remplis de potasse.

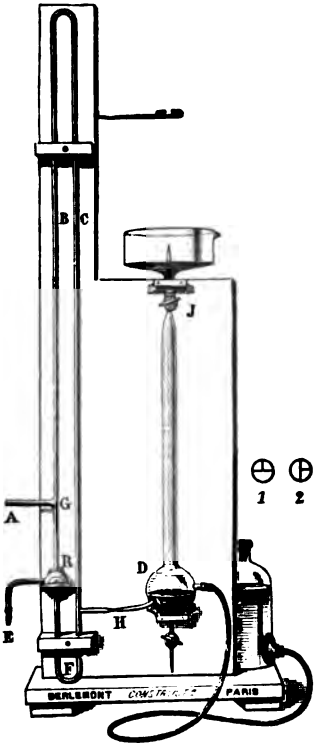


Fig. 32. — Appareil Marquis pour le dosage de l'azote.

Le tube A étant relié au tube à combustion par un bon bouchon de caoutchouc bien souple, on fait le vide en adaptant le caoutchouc de la trompe en E et en mettant le robinet à trois voies dans la position 1. Le mercure monte alors dans la branche C du tube manométrique. Quand il s'arrête, indice du vide maximum, on ferme complètement le robinet R. Le tube à bicarbonate étant alors chauffé, l'appareil se remplit de gaz carbonique, le mercure descend dans la branche C et se trouve refoulé par le tube H jusque dans la boule par le gaz qui

se dégage et vient se réunir au sommet J. A ce moment on cesse de chauffer, puis quand le dégagement gazeux s'arrête, on fait de nouveau le vide en remettant R dans la position 1.

Cette série d'opérations est recommencée deux ou trois fois, ce qui suffit en général pour chasser tout l'air. On fait alors le vide une dernière fois, puis on tourne avec précaution le robinet R de façon à l'amener doucement dans la position 2. Le mercure monte dans la branche RG et, quand il affleure en G au bas de l'ouverture du tube A, on ferme complètement R. La portion GRF étant alors pleine de mercure, le robinet R se trouve isolé et en dehors du passage des gaz qui se dégageront par la voie AGBCH.

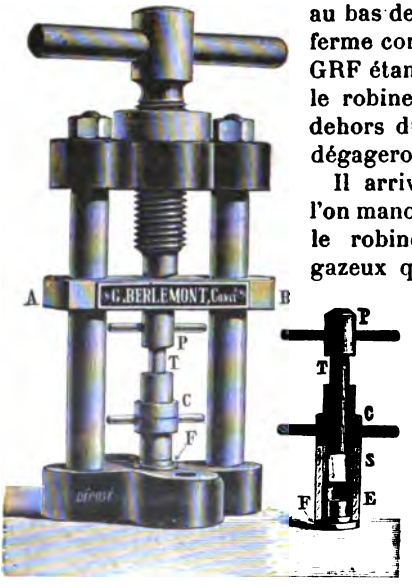


Fig. 33. — Presse à pastiller.

Il arrive quelquefois, surtout si l'on manœuvre un peu brusquement le robinet R, que les courants gazeux qui se produisent dans le tube à combustion entraînent des particules de la matière à analyser jusque dans les portions du tube voisines de l'extrémité postérieure, où elles seront difficilement brûlées. Pour remédier à cet inconvénient, il faut éviter l'emploi d'une substance pulvérisée; au contraire, il faut l'amener sous forme de fragments un peu volumineux qui, plus lourds, ne seront pas entraînés.

On réalise cette donnée en façonnant la substance en pastilles au moyen d'un appareil spécial.

La presse à pastiller (fig. 33) se compose d'un corps en acier dur C dans lequel se meut le piston T, en acier dur également. La partie inférieure de C est fermée par le bouchon d'acier F qui repose sur le plateau inférieur de la presse. Entre le piston et le bouchon on dispose une certaine quantité de substance que l'on comprime fortement en exerçant sur la tête P du piston une forte pression au moyen d'une vis. Pour éviter la torsion de la tige du piston ou son coincement, la pression est

exercée par l'intermédiaire de la pièce AB qui ne peut se mouvoir que parallèlement à elle-même.

Pour expulser la substance comprimée on fait reposer le corps C sur un cylindre creux E comme l'indique la figure de droite et on appuie sur la tête du piston. La substance sort sous forme d'un cylindre qu'on peut fragmenter à volonté.

Bien entendu, cette technique ne peut être employée que pour les substances dont la combustion est facile, ou qui sont fusibles sans décomposition. Elle ne saurait s'appliquer aux substances difficiles à brûler qui ont besoin d'être intimement mélangées à l'oxyde de cuivre.

L'appareil étant purgé d'air, on procède à la combustion en prenant toutes les précautions indiquées pour le dosage du carbone et de l'hydrogène. On chauffe au rouge le cuivre réduit, et on continue à faire dégager très doucement l'acide carbonique. La combustion doit être menée lentement, afin de laisser aux oxydes d'azote le temps de se décomposer au contact du cuivre.

L'azote se réunit au sommet du flacon. Quand le dégagement se ralentit, on le fait passer dans la cloche où il sera mesuré. C'est une éprouvette d'un diamètre de 12 à 15 millimètres, d'une capacité d'environ 60 centimètres cubes, divisée très exactement en dixièmes de centimètre cube. On la remplit d'eau et on la retourne, en bouchant l'orifice avec le pouce, dans une grande éprouvette à pied. On remplit également d'eau la coupelle qui surmonte l'appareil, on enlève la cloche de l'éprouvette au moyen d'une sorte de cuiller spéciale, et on la porte sur la coupelle au-dessus du tube à robinet. Cela fait, on soulève le flacon libre et on tourne *lentement* le robinet. Cette précaution est indispensable ; faute de l'observer, on voit le gaz s'échapper en une grosse bulle qui n'est pas recueillie tout entière dans l'éprouvette. Le flacon libre étant remis en place, on active le dégagement d'acide carbonique : l'azote resté dans le tube est balayé et vient se réunir au sommet du flacon ; on le fait passer dans l'éprouvette. On continue le courant d'acide carbonique tant qu'il passe du gaz non absorbé. On constate, comme au début, que le gaz qui se dégage n'est que de l'acide carbonique.

L'opération étant terminée il ne reste plus qu'à achever la purification de l'azote et à le mesurer. On prend le tube gradué et on le porte dans la grande éprouvette. On y fait passer un petit fragment de potasse et on le retourne plusieurs fois en bouchant avec le pouce. L'acide carbonique, s'il en reste, est absorbé. On saisit le tube avec une pince en bois afin que la

chaleur des doigts ne l'échauffe pas, on le plonge complètement dans l'eau pendant quelques minutes pour qu'il en prenne la température T, que l'on note, en même temps que la température ambiante t et la pression atmosphérique du moment H_t. On élève alors le tube gradué de telle sorte que les deux ménisques intérieur et extérieur soient sur le même plan horizontal, et on fait la lecture.

Pour s'assurer qu'il ne s'est pas dégagé de composés nitreux, on fait passer dans le tube un cristal de sulfate ferreux et on agite, puis on fait une nouvelle lecture : le volume ne doit pas avoir diminué.

Si l'on observait une diminution de volume, ce serait l'indice de la présence d'une certaine quantité de bioxyde d'azote. Il faudrait alors mesurer cette diminution et en retrancher la moitié du volume primitif, ce qui donnerait le volume total de l'azote.

CALCUL DE L'ANALYSE. — Soit V le volume de l'azote à T° et à la pression H (ramenée à 0°), f la force élastique de la vapeur d'eau à T°; le poids de l'azote est donné par la formule

$$P = 0{,}0012511 \left(V \times \frac{1}{1 + \alpha T} \times \frac{H - f}{760} \right).$$

La table suivante, calculée par A. Combes et empruntée à l'*Agenda du chimiste*, permet d'éviter le calcul. Elle donne le poids en milligrammes d'un centimètre cube d'azote mesuré sur l'eau (poids du centimètre cube d'azote chimique d'après Lord Rayleigh et M. W. Ramsay, 0 gr., 0012511). Les températures sont les températures de l'azote au moment de la mesure, les pressions sont les valeurs de $(H - f)$.

Exemple de calcul :

Dosage d'azote dans le corps fusible à 112°.

10 gr.	= tube +	5,2157
«	= tube + matière +	4,9944
Poids de la matière.....		0,2213
Volume d'azote.....	V =	19cmc,3
Température de l'eau.....	T =	15°
Hauteur barométrique.....	H_t =	763mm
Température ambiante.....	t =	17°

Au moyen des tables de Delcros, on ramène d'abord la pression barométrique à 0° :

$$H_{17} = 763^{mm} \quad H_0 = 763 - 2{,}0 = 761^{mm}.$$

On calcule alors la valeur (p — m).

T	700	702	704	706	708	710	712	714	716	718	720	722	724	726	728	730	732	734	736	738
10°	1,1115	1,1147	1,1179	1,1211	1,1242	1,1274	1,1306	1,1338	1,1369	1,1401	1,1433	1,1465	1,1496	1,1528	1,1560	1,1592	1,1624	1,1655	1,1687	1,1719
11	1076	1108	1139	1171	1203	1235	1266	1298	1330	1362	1393	1424	1456	1488	1519	1551	1583	1615	1646	1677
12	1037	1069	1100	1132	1164	1195	1226	1258	1290	1321	1353	1384	1416	1447	1479	1510	1542	1573	1605	1636
13	0999	1030	1061	1093	1124	1156	1187	1219	1250	1281	1313	1344	1376	1407	1438	1470	1501	1533	1564	1596
14	0960	0991	1023	1054	1085	1117	1148	1179	1211	1242	1273	1305	1336	1367	1399	1430	1461	1492	1524	1555
15	0922	0953	0984	1016	1047	1078	1109	1140	1172	1203	1234	1265	1297	1328	1359	1390	1421	1453	1484	1515
16	0884	0915	0946	0977	1009	1040	1071	1102	1133	1164	1195	1226	1257	1288	1319	1350	1381	1412	1443	1475
17	0847	0878	0909	0940	0971	1002	1033	1064	1094	1125	1156	1187	1218	1249	1280	1311	1342	1373	1404	1435
18	0809	0840	0871	0902	0933	0964	0995	1026	1056	1087	1118	1149	1180	1211	1242	1272	1303	1334	1365	1396
19	0772	0803	0834	0864	0895	0926	0957	0988	1018	1049	1080	1111	1141	1172	1203	1234	1265	1295	1326	1357
20	0735	0766	0797	0827	0858	0889	0919	0950	0981	1011	1042	1073	1103	1134	1165	1195	1226	1257	1287	1318
21	0699	0729	0760	0790	0821	0852	0882	0913	0943	0974	1004	1035	1066	1096	1127	1157	1188	1218	1249	1280
22	0662	0693	0723	0754	0784	0815	0845	0875	0906	0937	0967	0998	1028	1058	1089	1119	1150	1180	1211	1241
23	0626	0657	0687	0717	0748	0778	0808	0839	0869	0900	0930	0960	0991	1021	1051	1082	1112	1142	1173	1203
24	0590	0621	0651	0681	0712	0742	0772	0802	0833	0863	0893	0923	0954	0984	1014	1044	1075	1105	1135	1165
25	0555	0585	0615	0645	0676	0706	0736	0766	0796	0826	0856	0887	0917	0947	0977	1007	1037	1068	1098	1128

T	740	742	744	746	748	750	752	754	756	758	760	762	764	766	768	770	772	774	776	778
10°	1,1751	1,1782	1,1814	1,1846	1,1878	1,1909	1,1941	1,1973	1,2005	1,2036	1,2068	1,2100	1,2132	1,2163	1,2195	1,2227	1,2259	1,2290	1,2322	1,2354
11	1709	1741	1772	1804	1836	1868	1899	1931	1963	1995	2026	2057	2089	2121	2152	2184	2216	2248	2279	2311
12	1668	1699	1731	1763	1794	1826	1857	1889	1920	1952	1983	2015	2046	2078	2109	2141	2172	2204	2236	2267
13	1627	1658	1690	1721	1753	1784	1816	1847	1878	1910	1941	1973	2004	2036	2067	2098	2130	2161	2193	2224
14	1586	1618	1649	1680	1712	1743	1774	1806	1837	1868	1900	1931	1962	1994	2025	2056	2087	2119	2150	2181
15	1546	1577	1609	1640	1671	1702	1733	1765	1796	1827	1858	1889	1921	1952	1983	2014	2045	2077	2108	2139
16	1506	1537	1568	1599	1630	1661	1692	1723	1754	1785	1817	1848	1879	1910	1941	1972	2003	2034	2065	2096
17	1466	1497	1528	1559	1590	1621	1652	1683	1714	1745	1776	1807	1838	1869	1900	1931	1962	1993	2024	2055
18	1427	1458	1489	1520	1550	1581	1612	1643	1674	1705	1736	1767	1798	1828	1859	1890	1921	1952	1983	2014
19	1388	1418	1449	1480	1511	1542	1572	1603	1634	1665	1695	1726	1757	1788	1819	1849	1880	1911	1942	1972
20	1349	1379	1410	1441	1471	1502	1533	1563	1594	1625	1655	1686	1717	1747	1778	1809	1839	1870	1901	1932
21	1310	1341	1371	1402	1432	1463	1494	1524	1555	1585	1616	1646	1677	1707	1738	1769	1799	1830	1860	1891
22	1272	1302	1333	1363	1394	1424	1159	1485	1515	1546	1576	1607	1637	1668	1698	1729	1759	1790	1820	1851
23	1234	1264	1294	1325	1355	1385	1116	1446	1476	1507	1537	1568	1598	1628	1659	1689	1719	1750	1780	1810
24	1196	1226	1256	1286	1317	1347	1377	1407	1438	1468	1498	1528	1559	1589	1619	1650	1680	1710	1740	1771
25	1158	1188	1218	1248	1279	1309	1339	1369	1399	1429	1460	1490	1520	1550	1580	1610	1641	1671	1701	1731

Dans la table de Broch (*Agenda du chimiste*), on trouve pour la valeur de f (tension de la vapeur d'eau à 15°) le nombre 12 mm. 7.

$$(H - f) = 761 - 12,7 = 748^{mm},3$$

On n'a plus alors qu'à chercher dans la table la valeur de a correspondant à 748 mm. 3 et 15°. On trouve, par interpolation

pour 748^{mm}..... 1,1671

— $0^{m}3$ $\frac{0,0031 \times 3}{20}$ $\frac{0,00046}{1,16756}$

On trouve le poids d'azote en effectuant le produit

$$1,16756 \times 19,3 = 0 \text{ gr. } 0226$$

soit pour 100

$$\frac{0,0226 \times 100}{0,2213} = 10,20\ 0/0$$

Dosage de l'azote par la méthode de Kjeldahl. — Dans certains cas, lorsqu'on a affaire à un composé difficile à brûler, on dosera avec avantage l'azote par la méthode de Kjeldahl. Cette méthode consiste à oxyder la matière organique par l'acide sulfurique en présence de mercure (autrefois on employait le permanganate); l'azote est ainsi transformé en ammoniaque. On sursature par la soude, et on distille la base que l'on recueille dans une solution titrée d'acide chlorhydrique.

1 gramme de substance est pesé dans un tube taré et introduit dans un ballon de 750 cc. renfermant environ 25 cc. d'acide sulfurique concentré pur. On ajoute 0,7 gramme de mercure et on chauffe le ballon sur une toile métallique (sans arriver tout à fait à l'ébullition) jusqu'à ce que la liqueur soit faiblement colorée en jaune. Il est bon pendant cette opération, de fermer incomplètement le ballon au moyen d'une ampoule en verre.

Après refroidissement, on ajoute 100 cmc. de soude à 32° Baumé, on refroidit de nouveau, et l'on introduit une deuxième portion de soude, puis 1 gr. 5 de zinc en poudre de façon à détruire les composés ammonio-mercurés. On adapte alors le ballon à l'appareil distillatoire, et l'on commence à chauffer.

Cet appareil distillatoire affecte une forme spéciale. Il est constitué par un ballon de 500 cc. auquel est adapté un tube coudé faisant corps avec le réfrigérant; une boule sert à empêcher l'entraînement mécanique d'alcali fixe. L'extrémité inférieure du réfrigérant aboutit, par l'intermédiaire d'une petite allonge, dans une solution titrée d'acide chlorhydrique (25-30 cc. de

solution normale) additionnée de quelques gouttes de tournesol. L'acide chlorhydrique devra toujours rester en excès.

La distillation doit être continuée pendant une heure. Elle est accompagnée de soubresauts violents, mais ceux-ci pourront être un peu atténués en mettant un copeau de zinc ou du mercure dans le ballon. Le dégagement d'hydrogène ainsi produit facilite l'ébullition. On ne devra jamais interrompre la distillation, afin d'éviter que le liquide distillé remonte dans le réfrigérant. Lorsqu'on voudra arrêter l'opération, on séparera d'abord l'allonge du réfrigérant avant d'éloigner le feu.

On rincera l'allonge avec une pissette, et l'on titrera l'excès d'acide chlorhydrique avec une solution normale de soude.

La pratique de la méthode de Kjeldahl exige un peu d'habileté, mais elle donne de bons résultats, en particulier dans l'analyse des engrais (azote total).

III. — Dosage du chlore, du brome et de l'iode.

I. Combustion avec la chaux. — On prend un tube en verre de Bohême d'un diamètre de 8 à 10 millimètres, long de 30 centimètres, dont on ferme une des extrémités à la lampe d'émailleur. On doit avoir de la chaux exempte de chlore, vérifiée au préalable. On introduit au fond du tube environ 5 centimètres de cette chaux pulvérisée, puis on mélange dans le mortier la matière (0 gr. 2 à 0 gr. 4, suivant la teneur probable en chlore) avec de la chaux, de façon que le mélange occupe dans le tube environ 5 centimètres. On rince le mortier avec de la chaux et on achève de remplir le tube. On maintient la chaux avec un petit tampon de coton de verre. Il faut avoir soin de frapper le tube sur une table, afin de ménager un petit canal pour l'échappement des gaz de la combustion.

Le tube ainsi préparé est chauffé sur une grille, en commençant par l'avant. Quand cette partie est au rouge, on chauffe l'arrière, puis, doucement, la partie où se trouve la matière. Celle-ci est décomposée : le chlore, le brome ou l'iode se fixent sur le calcium ; les produits volatils se dégagent en partie ; une partie du charbon reste mélangée à la chaux. On chauffe jusqu'au rouge vif que l'on maintient pendant une demi-heure environ. Après refroidissement, on vide le tube dans un vase contenant de l'eau distillée et on le rince soigneusement. On verse goutte à goutte de l'acide nitrique pur de façon à dissoudre la chaux ; on filtre pour éliminer le charbon et on précipite la liqueur claire par le nitrate d'argent, en prenant les précautions usitées pour cette sorte de dosage.

Cette méthode est d'une application facile dans le cas du chlore et du brome. Avec l'iode, il convient de prendre certaines précautions, une partie de l'iode pouvant être mise en liberté. Il faut alors, avant de précipiter par le nitrate d'argent, ajouter quelques gouttes d'une solution d'acide sulfureux qui ramène l'iode à l'état d'acide iodhydrique, ou bien faire passer sur la masse calcinée, pendant plusieurs heures, un courant d'acide carbonique humide. On opère ensuite comme plus haut, en prenant soin de ne pas ajouter un excès d'acide azotique (bien exempt de vapeurs nitreuses) pour dissoudre la chaux.

II. Procédé Carius. — On opère en tube scellé. La matière est pesée dans un petit tube bouché par un bouchon de verre. Le tube étant prêt, on y introduit environ 4 grammes d'acide nitrique d'une densité de 1,5, puis quelques cristaux de nitrate d'argent. On y fait alors descendre avec précaution le petit tube qui contient la substance, après l'avoir débouché et en évitant le contact de celle-ci avec l'acide. Il est d'ailleurs plus prudent de vérifier au préalable sur un verre de montre que l'action de l'acide azotique sur le produit analysé n'est pas violente, et d'attendre en outre que le tube scellé soit renfermé dans sa gaîne pour l'incliner.

On chauffe entre 170 et 175°. La matière est oxydée; le chlore, le brome ou l'iode se combinent et se déposent à l'état de chlorure, bromure ou iodure d'argent. Au bout de cinq à six heures de chauffe, on laisse refroidir le tube et on l'ouvre à la lampe avec les précautions indiquées à propos des tubes scellés. Si, à cause de la position horizontale des tubes dans le bain d'huile, une parcelle du composé argentique était engagée dans la pointe du tube, il faudrait s'efforcer de la chasser en chauffant doucement la pointe, sans cela elle serait projetée au dehors lors de l'ouverture. On fait écouler le contenu du tube dans un vase de Bohême, on retire au moyen d'un agitateur le petit tube qui a contenu la substance, on le rince, et on continue l'analyse comme à l'ordinaire.

Le dosage de l'iode est également délicat par cette méthode. L'iodure d'argent et l'excès de nitrate peuvent fondre dans le tube en une masse jaune qui devient solide et opaque par le refroidissement. Pour la débarrasser complètement du nitrate d'argent, il faut la chauffer au moins deux heures sous le liquide étendu.

Il faut aussi éviter d'employer un grand excès de nitrate d'argent, car l'iodure d'argent est sensiblement soluble dans une liqueur contenant de l'acide nitrique et du nitrate d'argent.

III. Méthode de Baubigny et Chavanne. — Cette méthode a été instituée principalement pour doser l'iode dans les composés organiques, et pour séparer ce dernier du brome et du chlore, mais elle s'applique également bien à l'analyse des corps chlorés et bromés; aussi recommanderons-nous son emploi dans tous les cas où la volatilité trop grande du produit n'exigera pas l'application du procédé de Carius. Les opérations sont infiniment plus simples et plus rapides que dans les deux méthodes précédentes.

Fig. 34. — Appareil de Baubigny et Chavanne, pour le dosage des halogènes.

Nous décrirons d'abord le dosage le plus compliqué, celui dans lequel on doit séparer l'iode du chlore et du brome, et nous indiquerons ensuite les simplifications qui peuvent être introduites le cas échéant.

Le principe de l'analyse est le suivant : lorsqu'on chauffe une matière organique avec de l'acide sulfurique concentré, du bichromate de potasse et du nitrate d'argent, la molécule est entièrement brûlée; l'iode passe à l'état d'iodate d'argent *fixe*, tandis que le chlore et le brome sont mis en liberté et peuvent être recueillis et transformés en chlorure ou bromure au moyen d'une solution de sulfite de soude. Il ne reste plus qu'à réduire l'iodate en iodure par l'acide sulfureux.

L'appareil destiné à ce dosage est représenté ci-des-

sus (fig. 34). Il se compose d'un ballon de 150 cc. à long col, fermé par un bouchon rodé qui est traversé par un long tube coudé plongeant au fond du ballon, et sur lequel est en outre soudé latéralement un barboteur de forme spéciale. Ce barboteur sera rempli à moitié environ d'une solution alcalinisée de sulfite de soude pur à 15-20 p. 100.

On introduit dans le ballon préalablement desséché, 40 à 45 cc. d'acide sulfurique pur de densité 1,84, puis 1 à 1,5 grammes de nitrate d'argent et l'on chauffe jusqu'à dissolution. On ajoute ensuite de 4 à 8 grammes de bichromate de potassium pur pulvérisé, et l'on chauffe de nouveau de façon à dissoudre la presque totalité du sel. Pendant ce temps, la substance a été pesée soit dans un petit tube court et large, soit dans une ampoule à parois minces. Le contenu du ballon étant complètement refroidi, on projette rapidement le tube ou l'ampoule dans le liquide, et on ferme de suite le ballon en adaptant le bouchon et en humectant le rodage d'une goutte d'acide sulfurique, de façon à assurer une fermeture hermétique. Si l'oxydation commence à froid, il sera prudent de ne pas agiter trop vite l'appareil et de le refroidir énergiquement. Dans le cas contraire, on fixera le ballon sur un support et on le plongera dans un bain d'huile d'amandes ou de ricin que l'on chauffera graduellement. On fera bien, dans les deux cas de fermer l'orifice du tube coudé par un fragment de caoutchouc à vide muni d'un agitateur; sans cette précaution il se formerait à l'intérieur du tube un chapelet de bulles gazeuses qui chasseraient le liquide au dehors.

Aussitôt la réaction en train, l'acide carbonique formé se dégage en traversant le laveur, entraînant avec lui le chlore et le brome; ceux-ci sont retenus intégralement par le sulfite pourvu que le barbotage ne soit pas trop rapide. On réglera en conséquence la température du bain, qui, dans les cas ordinaires doit atteindre 160° au bout d'une heure environ. Cette dernière température est maintenue pendant quelques minutes, puis on porte à 180° et l'on fait alors passer dans l'appareil un courant lent d'acide carbonique, de façon à entraîner les dernières traces de chlore et de brôme. Au bout d'un quart d'heure environ on laisse refroidir.

L'appareil est ensuite démonté avec soin, le contenu du ballon est transvasé dans une fiole conique et dilué de 140 à 150 cc. d'eau distillée; on n'oubliera pas de rincer soigneusement l'intérieur et l'extérieur du tube plongeant dans le liquide. La solution verdâtre ainsi obtenue est additionnée

d'une solution d'acide sulfureux jusqu'à odeur persistante; aussitôt l'iodure d'argent se précipite. On laisse reposer quelque temps, puis on filtre et on lave avec un peu d'acide nitrique au quart pour éliminer une petite quantité d'argent métallique résultant d'une réduction partielle du sulfite. Enfin, on pèse après dessiccation à 110°.

Il arrive quelquefois que la solution sulfurique laisse déposer des cristaux orangés qui constituent une combinaison de chromate et d'iodate d'argent. Pour dissocier celle-ci, il suffira de chauffer la liqueur avec un peu de nitrate d'ammonium avant d'effectuer la réduction.

Quant au traitement de la solution de sulfite, il est fort simple. On place le barboteur sur une fiole d'attaque, de façon que le bouchon rodé pénètre dans le col de cette dernière, puis on souffle énergiquement par la tubulure inclinée. Si l'appareil est bien construit, le laveur se vide presque intégralement sans qu'aucune goutte de liquide sorte de la fiole. Il suffira de le remplir ensuite trois ou quatre fois d'eau distillée en se servant d'une pissette, et d'expulser le liquide par le même procédé pour obtenir un lavage parfait. Il n'y aura plus qu'à rincer bouchon et tube, ajouter du nitrate d'argent et un excès d'acide nitrique pur, et faire bouillir quelque temps de façon à détruire le sulfite et à rassembler le chlorure et le bromure d'argent. Après refroidissement on filtrera, lavera, séchera et pèsera. La séparation ultérieure du chlore et du brome pourra être effectuée par l'une des méthodes de M. Baubigny.

Dans le cas où l'iode seul doit être dosé, on opérera de la même façon, à cela près que le bouchon et le barboteur seront supprimés. S'il s'agit au contraire de déterminer le chlore ou le brome, on ne s'occupera pas de la solution sulfurique.

Autres méthodes. — Nous nous bornerons à mentionner la méthode de M. Chablay (*C. R.*, **144**, 203) qui est basée sur le fait que le sodium-ammonium enlève très facilement et à froid l'halogène fixé à une molécule organique. Ce procédé rendra de très grands services pour l'analyse des dérivés halogénés très volatils, mais il nécessite un outillage un peu spécial, aussi renverrons-nous pour une description plus complète au mémoire original.

Il va sans dire que, si l'étude du composé a montré qu'il se décomposait sous l'influence de l'eau ou des alcalis, on n'aura pas besoin de recourir à ces méthodes, l'élément halogéné se trouvant ainsi plus simplement amené en solution précipitable par le nitrate d'argent.

Pour effectuer rapidement la filtration, la dessiccation et la pesée des sels haloïdes d'argent précipités, il est avantageux de se servir du petit appareil connu sous le nom de creuset de Gooch.

IV. — Dosage du soufre.

Le soufre est transformé en sulfate de baryum et pesé sous cette forme.

Méthode de Carius. — On obtient d'excellents résultats par cette méthode, qui se pratique comme nous l'avons décrite à propos du dosage des halogènes. On supprime naturellement le nitrate d'argent. Le temps de chauffe varie suivant la nature de la substance. Pour les unes, l'oxydation est complète en 1 heure à 150°; pour certains dérivés sulfoniques, il faut chauffer 10 à 12 heures à 300°. L'expérience indiquera les meilleures conditions. Le liquide est extrait du tube, évaporé et précipité par le chlorure de baryum, avec les précautions usitées.

Les composés fixes peuvent être mis en suspension dans de l'acide nitrique placé dans une capsule de porcelaine; on y ajoute par petites portions du chlorate de potassium. On évapore ensuite à sec, on reprend par l'eau et on traite par le chlorure de baryum.

Enfin une méthode qui donne de bons résultats dans beaucoup de cas consiste à chauffer la matière avec une lessive de potasse pure, à étendre ensuite de deux volumes d'eau et à faire passer un courant de chlore. On chasse finalement l'excès de chlore en chauffant, on acidule, on filtre et on précipite par le chlorure de baryum.

V. — Dosage du phosphore.

I. — On peut employer la méthode de Carius. On chauffe de 0 gr. 3 à 0 gr. 5 de substance, pesés dans un petit tube, avec 5 cc. d'acide nitrique d'une densité de 1,41, en tube scellé à 170-180°, pendant 2 heures. La matière est complètement brûlée, le phosphore est transformé en acide ortho-phosphorique. On ouvre le tube avec les précautions d'usage, on verse le contenu dans un verre de Bohème, on rince plusieurs fois avec de l'eau distillée. Si la matière ne renfermait ni métal alcalino-terreux, ni métal lourd, on sursature par l'ammoniaque et, après refroidissement, on précipite au moyen de la mixture magnésienne.

Au cas où la solution azotique renfermerait des métaux lourds, on la traiterait par le molybdate et l'azotate d'ammonium.

II. — Si la matière n'est pas volatile, on la chauffe dans un vase d'Erlenmeyer avec de l'acide azotique, et on y ajoute par petites portions 2 ou 3 grammes de permanganate de potassium jusqu'à ce qu'on observe une coloration violette persistante. Lorsque le dégagement de vapeurs nitreuses a cessé, on dilue, puis on redissout le précipité d'oxyde de manganèse en ajoutant un peu d'azotite de sodium pur, et on précipite l'acide phosphorique comme précédemment, par une des méthodes connues.

Cette méthode, qui a été imaginée par M. C. Marie, a été modifiée avantageusement par lui de la façon suivante :

La substance (0 gr. 3 environ) est chauffée au bain de sable, dans un ballon de verre dur, après addition de 2 ou 3 cc. d'acide sulfurique pur. La masse charbonne fortement tandis qu'il se dégage de l'anhydride sulfureux. Quand la première attaque a cessé, c'est-à-dire au bout d'une demi-heure environ, on projette quelques gouttes d'acide nitrique ou mieux encore, quelques cristaux de nitrate de potassium, puis on continue à chauffer jusqu'à éclaircissement complet de la liqueur. Après refroidissement on dilue, on ajoute de l'ammoniaque et on précipite par la mixture magnésienne. Le phosphate ammoniaco-magnésien entraîne dans ces conditions du sulfate basique de magnésie. Il faudra donc le redissoudre dans un peu d'acide chlorhydrique dilué et le reprécipiter par l'ammoniaque; ce traitement permet également d'éliminer une petite quantité de silice provenant de l'attaque du ballon.

VI. — Dosage des métaux.

Métaux alcalins et alcalino-terreux. — Pour doser les métaux alcalins ou alcalino-terreux entrant dans les composés organiques, on chauffe au bain de sable, dans un creuset de porcelaine taré, une quantité de substance variant de 0 gr. 3 à 0 gr. 5 avec un ou deux centimètres cubes d'acide sulfurique concentré On élève doucement la température, puis on évapore à sec. S'il reste un peu de carbone, on ajoute quelques cristaux de nitrate d'ammonium pur. Enfin on calcine un instant au chalumeau, on laisse refroidir dans un dessiccateur et on pèse le résidu de sulfate anhydre.

Le dosage du *plomb* s'effectue de la même façon.

Cuivre. — On décompose la matière en la chauffant dans une petite capsule ou dans un creuset de porcelaine avec un peu d'acide nitrique; on évapore à sec, on reprend par l'acide sulfurique dilué et dans la liqueur on dose le cuivre par les méthodes usuelles.

Or, argent, platine. — Ce dosage s'effectue par calcination dans un creuset de porcelaine taré. Il faut mener le chauffage lentement au début afin d'éviter une combustion brusque qui pourrait avoir pour effet de projeter des parcelles de métal hors du creuset. Le résidu est pesé comme métal pur.

Mercure. — On prend un tube analogue à celui que l'on emploie pour le dosage du chlore par la chaux. On le ferme à un bout et on y introduit, d'abord un mélange de bicarbonate de soude et de craie en poudre, puis de la chaux, le mélange intime de substance (0 gr. 3 à 0 gr. 6) avec de la chaux, et enfin une colonne de chaux, de façon à laisser libre la partie antérieure du tube sur une longueur de 6 à 8 centimètres. On place alors un tampon de coton de verre, et on courbe l'extrémité libre de façon à lui donner une inclinaison d'environ 120°.

Le tube ainsi préparé est disposé, après avoir été frappé, sur une grille à analyse, la partie courbée venant affleurer la surface de l'eau contenue dans une petite fiole d'Erlenmeyer. On chauffe d'abord la chaux, puis le mélange de chaux et de substance, enfin le bicarbonate et la craie. L'acide carbonique dégagé chasse les dernières traces de mercure.

Tandis que le tube est encore rouge, on le coupe à la courbure et on lave l'extrémité coupée avec un jet de pissette. L'eau est décantée et les globules de mercure versés dans un petit creuset de porcelaine taré. On enlève la plus grande partie de l'eau avec du papier à filtre et on sèche dans un dessiccateur sur l'acide sulfurique. Une nouvelle pesée donne le poids du mercure.

CHAPITRE V

ETABLISSEMENT DE LA FORMULE D'UN COMPOSÉ ORGANIQUE

I. — Détermination de la grandeur moléculaire.

I. Méthode chimique. — Cette méthode consiste en principe à combiner le corps dont il s'agit avec d'autres corps simples ou composés, et à analyser les combinaisons ainsi obtenues. Ce procédé est très simple dans le cas d'un acide ou d'une base, mais il ne conduit pas toujours à des résultats certains.

Exemple : L'analyse élémentaire de l'acide lactique amène à la formule brute $(CH^2O)^n$. Il faut déterminer la valeur de l'exposant n.

Pour cela, on transforme l'acide lactique en *sel d'argent*, puis on dose l'argent dans ce sel. Or on trouve 54,8 p. 100 d'argent; on aura donc

$$M = \frac{\text{(poids mol. du lactate)}}{108} = \frac{100}{54,8}, \qquad \text{d'où } M = 197.$$

Le poids moléculaire de l'acide lactique sera donc égal à $197 - 108 + 1 = 90$, c'est-à-dire que la formule $CH^2O = 30$ devra être triplée.

Dans le calcul précédent, on a supposé que l'acide lactique est monobasique, ou tout au moins que le sel analysé est le sel d'argent de l'acide qui renferme le moins de métal.

S'il s'agit d'une base, on en analysera le chloroplatinate ou le picrate, et l'on effectuera le calcul d'une façon analogue.

Enfin, dans le cas d'un carbure, on pourra se servir d'un dérivé monochloré ou d'un dérivé mononitré.

II. Méthodes physiques. — *A. Liquides.* — Le poids moléculaire à l'état liquide ne peut guère être déterminé que par la méthode des tensions superficielles de M. Ramsay; cette méthode

nécessite des appareils spéciaux, peu usités dans les Laboratoires, et elle n'offre guère d'intérêt qu'au point de vue théorique.

B. Solutions. — Le poids moléculaire d'un corps dissous sera déterminé en pratique par la cryoscopie ou par l'ébullioscopie.

Méthode cryoscopique. — Cette méthode, découverte par M. Raoult, consiste à déterminer l'abaissement du point de congélation d'un liquide produit par la dissolution dans ce liquide, d'un poids connu de la substance dont on veut déterminer le poids moléculaire.

L'appareil le plus usité est composé d'une marmite en fonte, munie d'un trépied, sur les bords de laquelle sont rivées, aux extrémités d'un même diamètre, deux tiges de laiton verticales (fig. 35).

Sur l'une de ces tiges se meut un anneau de support universel qui sert à maintenir au centre de la marmite un cylindre de laiton fermé à sa partie inférieure. Dans ce cylindre se trouve une éprouvette en verre dont le diamètre extérieur est un peu inférieur à celui du cylindre ; cette éprouvette est destinée à renfermer le liquide, dissolvant ou solution, dont on veut déterminer le point de solidification; elle est fermée par un bouchon de caoutchouc percé de trois trous. Le bouchon lui-même est traversé :

1° Par un thermomètre gradué en $\frac{1}{100}$ de degré ;

2° Par un tube de verre très court dans l'orifice duquel passe la tige d'un agitateur annulaire en platine;

3° Par un autre tube de verre plus large, permettant d'introduire une parcelle du dissolvant solidifié si cela est nécessaire.

L'appareil de Beckmann, qui est une modification un peu simplifiée de celui de Raoult est aussi beaucoup employé. Le thermomètre adopté par cet auteur est particulièrement commode. C'est un thermomètre différentiel qui peut être employé pour toutes les températures. Son réservoir est très gros et sa tige très fine. L'échelle ne comporte que quatre ou cinq degrés, divisés en centièmes, chaque division étant assez large pour qu'on puisse apprécier facilement le $\frac{1}{2}$ ou le $\frac{1}{4}$ de degré. Ce thermomètre est entièrement entouré d'une enveloppe de verre, ce qui en fait un appareil très robuste. On en trouvera d'ailleurs la description détaillée et le mode d'emploi dans l'ouvrage de Biltz : *die Praxis der Molekelgewichtsbestimmung.*

L'éprouvette, préalablement nettoyée et séchée, est remplie aux deux tiers avec du dissolvant pur. On replace le bouchon en introduisant le thermomètre de telle façon qu'il ne touche pas

le fond et que le réservoir n'émerge pas du liquide et se trouve dans l'axe de l'anneau de l'agitateur. Ceci fait, on place l'éprouvette dans le cylindre, et l'on remplit la marmite de glace pilée (ou de glace et de sel), en prenant bien soin qu'il ne tombe ni eau ni glace dans le cylindre de laiton.

Aussitôt que l'opération est commencée, on mélange d'une façon continue les couches du liquide, au moyen de l'agitateur de platine, qui ne doit jamais émerger; un mouvement de va-et-vient doit s'effectuer sensiblement en une seconde. La colonne du thermomètre ne doit jamais être perdue de vue, surtout lorsque la température s'approche du point de solidification. Au moment où le dissolvant commence à cristalliser, on voit le mercure rester stationnaire, puis remonter brusquement et s'arrêter de nouveau, pour redescendre ensuite lorsque la congélation s'est effectuée complètement. On note cette température maximum, et l'on répète une seconde fois l'expérience, en sortant au préalable l'éprouvette du cylindre, de façon à permettre au dissolvant de reprendre l'état liquide. Les deux lectures doivent concorder à $\frac{1}{100}$ de degré près.

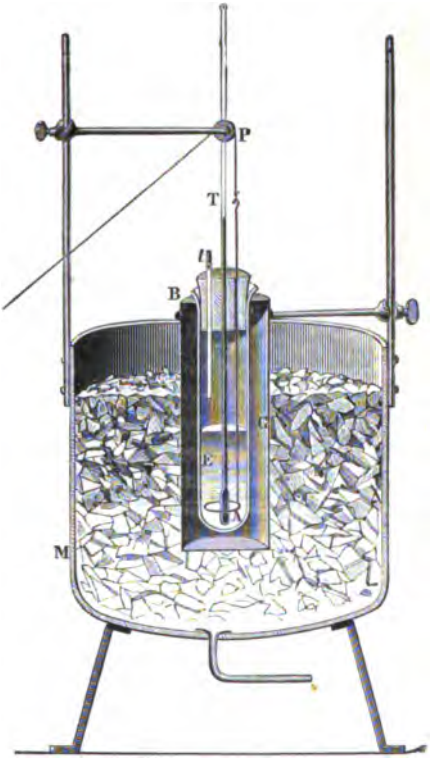


Fig. 35. — Appareil de M. Raoult.

Une fois le point de congélation du dissolvant déterminé, on prépare une dissolution de la substance à étudier, dans le même dissolvant, c'est-à-dire dans une portion de liquide provenant du même flacon et prélevée en même temps que la portion avec laquelle on a effectué la détermination précédente.

La concentration de la solution doit être telle que l'abaissement du point de congélation soit d'environ 0,5 à 1°,5. Son

volume doit être à peu près égal à celui qu'occupait le dissolvant pur dans la première expérience. Il faudra, par conséquent, calculer au préalable les quantités de substance et de dissolvant à employer dans chaque cas particulier d'après le poids moléculaire probable du corps étudié.

Le dissolvant sera pesé dans un ballon à fond plat, dans lequel on introduira également la substance pesée dans un tube fermé. On bouche le ballon, et l'on opère la dissolution sans chauffer, en agitant doucement. Lorsque le liquide est bien homogène, on en introduit tout ou partie dans l'éprouvette, qui a été auparavant nettoyée et séchée, de même que l'agitateur et le thermomètre.

La mesure s'effectuera absolument comme dans le cas du dissolvant pur.

Calcul. — Soit P le poids du dissolvant, p celui de la substance dissoute, c l'abaissement du point de congélation exprimé en degrés; le poids moléculaire M de la substance dissoute sera donné par l'équation

$$M = K \times \frac{100 \times p}{P \times c};$$

K est une constante particulière à chaque dissolvant.

Toutefois, il faut se rappeler que les corps hydroxylés donnent en solution benzénique des abaissements de moitié trop faibles. Dans de pareils cas, on se servira par conséquent du bromure d'éthylène, du nitrobenzène, du bromoforme, etc.

On évitera aussi d'employer des dissolvants susceptibles de réagir chimiquement sur la substance dissoute; on ne choisira pas, par exemple, l'acide acétique dans le cas d'un alcool.

Enfin, on se rappellera que deux corps de constitutions analogues forment souvent des solutions solides.

Dans le tableau suivant sont réunis les principaux dissolvants employés en cryoscopie, avec leurs points de congélation et leurs constantes.

Dissolvant.	Point de congélation.	K.
Eau	0°	18,5
Acide acétique	+ 17°,7	39
Bromure d'éthylène	+ 9°,6	119
Benzène	+ 5°,8	50
Nitrobenzène	+ 5°,3	70
Phénol	+ 39°	80
Naphtalène	+ 80°	70

MÉTHODE ÉBULLIOSCOPIQUE. — Cette méthode est moins précise et moins commode que la précédente; elle ne devra donc être employée que lorsque l'insolubilité de la substance rendra la première inapplicable.

La méthode ébullioscopique est basée sur l'abaissement de la tension de vapeur ou sur l'élévation du point d'ébullition d'un liquide, résultant de la dissolution dans ce liquide d'un poids donné de la substance dont on veut déterminer le poids moléculaire.

L'appareil employé habituellement est celui de Beckmann. Il se compose d'une éprouvette cylindrique C en verre sur laquelle est soudé un tube muni d'un réfrigérant R_1. Cette éprouvette destinée à contenir le solvant ou la solution, constitue l'ébullioscope proprement dit; elle est fermée à sa partie supérieure par un bouchon que traverse le thermomètre T. Pour la garantir des effets nuisibles du rayonnement calorifique, on entoure cette éprouvette d'un vase de forme annulaire P dans lequel on place une certaine quantité de dissolvant pur qui sera porté à l'ébullition pendant toute la durée de l'opération. On constitue ainsi un manteau de vapeur dont la température est assez peu différente de celle du liquide bouillant dans l'ébullioscope.

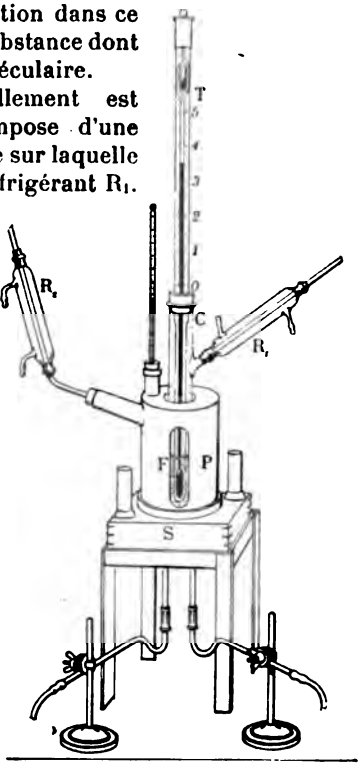


Fig. 36. — Ebullioscope de Beckmann.

Ce vase annulaire est en verre ou en porcelaine. Dans ce dernier cas, une double fenêtre F garnie d'une vitre en mica permet d'observer l'éprouvette intérieure. Un réfrigérant R_2 assure la condensation des vapeurs.

L'ensemble de l'appareil repose sur un petit socle S en carton d'amiante porté par quatre pieds. Deux brûleurs permettent de chauffer l'ébullioscope et le vase annulaire.

Afin de faciliter l'ébullition du liquide, on place dans l'ébullioscope des fils de platine ou une certaine quantité de petits grenats, vendus spécialement pour cet usage.

Pour faire une détermination, on verse dans l'ébullioscope une quantité pesée de dissolvant pur, on adapte le réfrigérant, et l'on porte le liquide à une ébullition modérée. Dès que le thermomètre est devenu stationnaire, on note la température, on laisse refroidir, on introduit la substance pesée par la tubulure latérale, et l'on détermine la température d'ébullition de la dissolution.

Il arrive souvent que cette température n'est pas absolument fixe, soit que la solution se concentre un peu, soit à cause de variations dans le chauffage ou pour toute autre raison. Dans ce cas, on suit avec une montre les indications du thermomètre et on note la température quand les variations deviennent régulières.

Pendant les deux déterminations, le thermomètre doit être placé de telle façon que le réservoir n'émerge pas du liquide sans cependant toucher le fond de l'appareil.

Calcul. — Soit p le poids de la substance dissoute, P celui du dissolvant, e l'élévation du point d'ébullition (en degrés); le poids moléculaire de la substance sera donné par l'équation :

$$M = K \times \frac{100 \times p}{P \times e},$$

K étant la constante d'ébullition particulière à chaque liquide.

La concentration de la solution devra, comme pour la cryoscopie, être calculée d'après le poids moléculaire probable de la substance, de façon que l'élévation du point d'ébullition soit comprise entre 0°,5 et 1°,5.

Le tableau suivant renferme les points d'ébullition et les constantes des liquides les plus employés en ébullioscopie :

Dissolvant.	Point d'ébullition.	Constante K.
Eau	100°,5	5,1
Alcool	78°,05	11,7
Acétone	56°,4	17,2
Ether	35°	21,6
Chloroforme	61°,2	35,9
Sulfure de carbone	47°	23,5
Benzène	80°,5	26,1

La cryoscopie et l'ébullioscopie fournissent en général pour le poids moléculaire un nombre qui ne s'écarte pas de plus de 10-15 p. 100 du chiffre réel. Il arrive quelquefois cependant qu'on tombe sur des valeurs anormales; par exemple, dans le cas de l'hexaméthylène-tétramine $C^3H^6Az^2$ ou $C^6H^{12}Az^4$, on devrait trouver soit 70, soit 140; or on trouve en solution

acétique ou aqueuse des chiffres variant entre 90 et 130. Ce résultat est dû à une dissociation partielle, et l'on peut être certain que toutes les anomalies de ce genre seront provoquées par la dissociation, par la polymérisation, ou par la formation de combinaisons moléculaires avec le dissolvant.

Pour être assuré que le chiffre fourni par la cryoscopie ou l'ébullioscopie est le chiffre exact, il sera bon de faire des détermination dans deux dissolvants très différents, et à des concentrations très différentes. Si les divers résultats s'écartent trop les uns des autres, on devra les considérer comme suspects, et s'adresser à d'autres dissolvants [1].

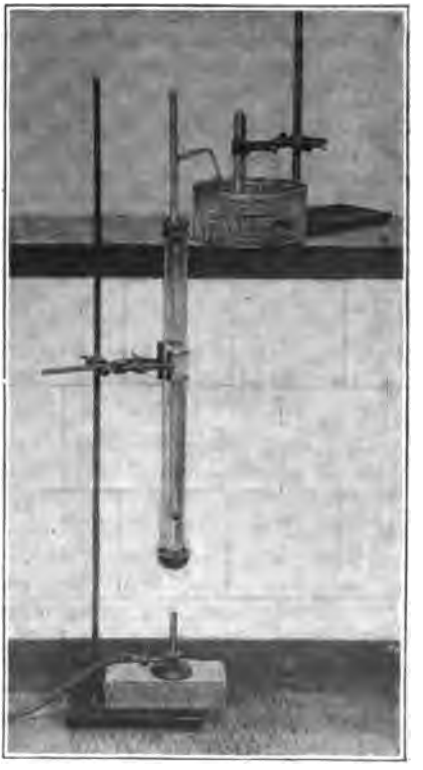


Fig. 37. — Appareil de V. Meyer.

C. Détermination du poids moléculaire au moyen de la densité de vapeur. — Cette méthode s'applique à tous les composés qui peuvent être maintenus à l'état de vapeur sans se décomposer.

Il existe plusieurs procédés de détermination des densités de vapeur. Celui de V. Meyer sera seul décrit ici, car il est à la fois exact et pratique.

MÉTHODE DE V. MEYER. — Cette méthode est basée sur ce fait d'observation que la vapeur produite dans une enceinte présentant un orifice de dégagement chasse hors de l'enceinte un volume d'air égal à son propre volume.

1. Les constantes cryoscopiques et ébullioscopiques qui figurent ici sont extraites de l'ouvrage de MM. Ostwald et Luther : *Physiko-chemische Messungen*, auquel nous renvoyons pour détails complémentaires.

L'appareil (fig. 37) se compose d'une large ampoule de verre soudée à un tube vertical portant un tube à dégagement. On chauffe cette ampoule dans un large manchon de verre, comme le représente la figure, ou bien dans un cylindre en fonte. Pour obtenir des températures constantes, on vaporise dans le manchon des substances à point d'ébullition fixe, en choisissant celle qui convient le mieux à chaque cas particulier :

Eau, 100°; Xylène, 140°; Aniline, 182°; Benzoate d'éthyle, 213°; Benzoate d'amyle, 261°,2 ; Diphénylamine, 310°. L'ébullition doit alors être réglée de telle sorte que le liquide n'atteigne pas le bas du tube, et que les vapeurs se condensent complètement un peu au-dessous de l'orifice du cylindre.

L'orifice du tube vertical est fermé par un bouchon de caoutchouc, l'air expulsé est recueilli dans une éprouvette graduée, sur l'eau ou sur le mercure.

Avant de commencer l'expérience, on aura soin de dessécher le tube, et d'introduire dans le fond de la partie renflée une petite couche d'asbeste, destinée à amortir le choc de l'ampoule. L'éprouvette étant mise de côté, on chauffe le manchon à feu nu, jusqu'à ce qu'il ait atteint une température bien constante, ce qui se reconnaît à la cessation du dégagement gazeux à l'orifice du tube abducteur.

On dispose alors l'éprouvette graduée pleine d'eau ou de mercure au-dessus de cet orifice, on enlève le bouchon, on introduit la substance pesée dans une ampoule ou dans un tube, et l'on replace rapidement le bouchon.

Le liquide se vaporise aussitôt et déplace un volume d'air égal au volume qu'occupe sa vapeur à la même température. Lorsque les bulles ont cessé de se dégager, on transporte l'éprouvette dans un vase profond, et l'on fait la lecture du volume d'air comme nous l'avons indiqué pour les dosages d'azote, en notant la température de l'eau et la pression barométrique.

Calcul. — La densité de vapeur du composé sera donnée par l'équation :

$$S = \frac{P(1 + 0{,}00367\,t) \times 760}{0{,}001293 \times V \times (H - f)}.$$

P représentant le poids de la substance, t la température de l'eau dans laquelle plonge l'éprouvette au moment où l'on fait la lecture, H la pression atmosphérique, f la tension de vapeur de l'eau à la température t, et V le volume d'air déplacé.

La densité de vapeur doublée donnera le poids moléculaire de la substance.

Remarques. — La méthode de V. Meyer n'est applicable qu'à des corps dont le point d'ébullition n'est pas trop élevé.

Elle a subi plusieurs modifications qui permettent de l'appliquer à des corps qui bouillent à haute température, ou qui ne bouillent sans décomposition que sous pression réduite ou dans une atmosphère d'azote. Elle devient alors très délicate, et ne peut plus guère être employée que dans un laboratoire de physique.

II. — Établissement de la formule.

L'analyse élémentaire ayant fourni les proportions relatives des composants simples entrant dans la molécule du corps, il s'agit maintenant d'en déduire une formule exprimant ces rapports.

Reprenons l'exemple du corps analysé, pour lequel on a trouvé

C.....	70,85	pour 100.
H.....	7	—
Az.....	10,20	—
O (par différence).....	11,95	—

Ces chiffres correspondent à :

$$\text{Atomes de carbone} : \frac{70,85}{12} = 5,98$$

$$\text{— d'hydrogène} : \frac{7}{1} = 7$$

$$\text{— d'azote} : \frac{10,20}{14} = 0,728$$

$$\text{— d'oxygène} : \frac{11,95}{16} = 0,746$$

Supposons que le corps renferme 1 atome d'oxygène; divisant les nombres trouvés par 0,746, nous avons :

$$\text{Coefficient de C.....} \quad \frac{5,98}{0,746} = 8$$

$$\text{— H.....} \quad \frac{7}{0,746} = 9,3$$

$$\text{— Az.....} \quad \frac{0,728}{0,746} = 0,975$$

On pourra donc admettre provisoirement la formule

$$C^8H^{9,3}Az^{0,975}O$$

Ou, en arrondissant,

$$C^8H^9AzO$$

C'est précisément la formule de l'*acétanilide*. Le point de fusion du corps analysé coïncide avec celui de ce produit. On vérifiera sur le corps soumis à l'analyse les autres réactions et les propriétés physiques et chimiques.

Si le corps ne peut être identifié par ses propriétés physiques et chimiques avec l'un de ceux que l'on connaît, il est nécessaire, une fois connus les rapports entre ses divers éléments, de déterminer la véritable grandeur de son poids moléculaire. C'est alors que l'on utilise les méthodes décrites plus haut, détermination de la densité de vapeur, méthodes cryoscopique et ébullioscopique, méthode chimique.

Exemple de la détermination de la formule au moyen de la densité de vapeur. — On a obtenu un carbure bouillant à 130-132° qui, soumis à l'analyse, a donné les résultats suivants :

C.....	85,61 pour 100.
H.....	14,27 —
	99,88

En calculant comme nous l'avons indiqué plus haut, on trouve pour les rapports entre C et H la formule

$$C^{7,13}H^{14,27} \text{ ou } CH^2$$

La formule du carbure est donc

$$(CH^2)^n$$

Pour déterminer la valeur de n, considérons la densité de vapeur qui a été trouvée de 4,35; on obtient le poids moléculaire en appliquant la formule

$$M = D \text{ (densité par rapport à l'air)} \times \frac{1}{0,06926} \times 2$$

(densité de l'hydrogène)

On trouve :

$$M = \frac{4,35 \times 2}{0,06926} = 125,6, \text{ soit } 126$$

Divisant ce poids moléculaire par la somme

$$C + H^2 = 12 + 2 = 14$$

nous trouvons :

$$n = \frac{126}{14} = 9$$

La formule du carbure est donc

$$(CH^2)^9 = C^9H^{18}$$

L'étude ultérieure du corps a montré que telle était bien sa formule.

Le même raisonnement s'appliquera lorsque l'on emploiera les méthodes cryoscopique et ébullioscopique qui donnent directement le poids moléculaire.

La formule du corps étant déterminée, on s'occupera d'y caractériser les diverses fonctions. L'exposé méthodique de cette recherche nous entraînerait hors du cadre de cet ouvrage. Nous nous bornerons à dire quelques mots de l'application des mesures optiques à la détermination des liaisons multiples dans la molécule d'un corps.

III. — Relations entre les propriétés optiques et les formules de structure.

Soit n l'indice de réfraction d'un liquide, d sa densité déterminée à la même température et M son poids moléculaire. On donne le nom de *réfraction spécifique* à la quantité :

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{1}{d}$$

La *réfraction moléculaire* sera par conséquent donnée par l'expression :

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{M}{d}$$ (formules de Lorenz et Lorentz)

D'autres formules ont été proposées pour exprimer ces deux grandeurs, mais elles ont été établies empiriquement et sont moins générales.

On a constaté que dans une même série homologue, celle des acides gras par exemple, la réfraction moléculaire varie d'une quantité constante lorsqu'on passe d'un terme au suivant. Des considérations analogues ont permis de formuler la règle suivante :

La réfraction moléculaire d'un composé est égale à la somme des réfractions de ses parties constituantes, ou autrement dit *à la somme des réfractions atomiques des éléments qui entrent dans la molécule.*

Cette loi doit subir de nombreuses restrictions, l'expérience ayant montré que les réfractions atomiques des éléments dépendent du mode de groupement des atomes. Ainsi l'oxygène possède au moins trois réfractions atomiques. On trouvera dans le tableau suivant, emprunté à l'*Agenda du chimiste*, ces valeurs pour différentes raies, d'après les expériences de MM. Brühl, Conrady, etc.

	RÉFRACTIONS ATOMIQUES.		
	Raie α rouge, spectre de l'hydrogène	Raie D spectre du sodium	Raie V bleu spectre de l'hydrogène
Carbone simplement lié.....	2,365	2,501	2,404
Hydrogène.....	1,103	1,051	1,139
Oxygène d'oxhydryle.....	1,506	1,521	1,525
Oxygène d'éther oxyde.....	1,665	1,683	1,667
Oxygène de carbonyle.....	2,328	2,287	2,414
Chlore.....	6,014	5,998	6,190
Brome.....	8,863	8,927	9,211
Iode.....	13,808	14,12	14,582
Liaison éthylénique.....	1,836	1,707	1,589
Liaison acétylénique..... .. .	2,22	»	2,41
Azote simplement lié au carbone.	2,76	»	2,95
Azote (dans AzH^3, AzH^2OH et dérivés).	3,309	3,153	»

Exemple. — La réfraction atomique du benzène pour la raie D, donnée par l'expérience, est de 26, 13; on a

pour 6 atomes C : $6 \times 2{,}501 = 15{,}006$

6 H : $6 \times 1{,}051 = 6{,}306$

Total $21{,}312$

Différence $26{,}13 - 21{,}312 = 4{,}818$

pour 3 liaisons éthyléniques : $3 \times 1{,}707 = 5{,}121$

pour 1 liaison éthylénique : 1,707
et 1 liaison acétylénique : 2,1 } $= 3{,}807$

Le premier chiffre étant le plus rapproché de la différence 4,818, on en déduira que la molécule du benzène renferme *3 liaisons éthyléniques.*

On trouvera un exposé complet de ces faits dans le Traité de M. Ostwald (I, 443).

DEUXIÈME PARTIE

PRINCIPALES MÉTHODES DE LA CHIMIE ORGANIQUE

CHAPITRE I

CHLORURATION

Généralités. — La chloruration est l'opération qui consiste à introduire un ou plusieurs atomes de chlore dans une molécule organique; l'halogène peut remplacer des atomes d'hydrogène, des oxhydryles, des groupements AzH^2, etc. ou se fixer sur un composé non saturé. Ces diverses réactions peuvent être effectuées soit au moyen du chlore seul ou en présence de substances diverses, soit au moyen d'agents chlorurants, soit encore par des procédés indirects qui seront énumérés plus loin.

Les agents employés le plus fréquemment sont :

I. Le chlore seul, que l'on utilise à l'état gazeux, en solution anhydre (chloroforme, tétrachlorure de carbone, acide acétique) ou en présence d'eau. On se servira du chlore préparé par les procédés usuels (pyrolusite et acide chlorhydrique, chlorure de chaux et acide chlorhydrique); on emploie souvent aussi des bonbonnes de chlore liquide du commerce. L'action de l'acide chlorhydrique sur le permanganate de potassium (Voy. p. 129), fournit aisément des quantités exactement déterminées de réactif.

On purifiera en général le gaz en le lavant avec un peu d'eau et en le desséchant au moyen d'une colonne de ponce sulfurique; le chlore humide réagit souvent comme oxydant, mais dans certains cas, la présence d'un peu d'humidité favorise la réaction.

Le chlore seul est employé pour effectuer des *substitutions directes d'hydrogène*, suivant l'équation :

$$RH + Cl^2 = R.Cl + HCl.$$

Toutefois la réaction n'est presque jamais limitée à la formation d'un

dérivé mono-substitué ; on en suivra le cours en déterminant de temps en temps l'augmentation de poids et en tenant compte, bien entendu, de l'acide chlorhydrique qui peut se dégager. La chaleur, la lumière et l'agitation mécanique favorisent et régularisent en général la substitution.

Le chlore seul est employé surtout pour chlorer les *hydrocarbures* gras, *alicycliques* ou *aromatiques substitués* (Voy. *Chlorure de benzyle*, p. 126), les *éthers-oxydes* et les *acétals* (Ex. : *Ether monochloré* et *dichloré*, Jacobsen, *D. ch. G.*, **4**, 215; Fritsch et Schumacher, *Ann. Chem.*, **279**, 301), les *aldéhydes* (Ex. : *Aldéhyde chloracétique*, Pinner, *Ann. Chem.*, **179**, 26; Freundler, *Bull. Soc. Chim.* (4), **1**, 70), les *phénols* (Ex. : *Tétrachlorophénol*, Barral et Grosfillex, *Bull. Soc. Chim.* (3), **27**, 1174) et les *amines aromatiques* ou leurs *dérivés immédiats* (Ex. : *Chloro-p-acétyltoluidine*, Erdmann, *D. ch. G.*, **24**, 2766; Lellmann, *D. ch. G.*, **24**, 4111). Aucune règle générale ne peut être formulée en ce qui concerne la place à laquelle se fait la substitution.

Si la molécule renferme déjà un groupement fonctionnel attaquable par le chlore, il sera nécessaire de protéger ce groupement en transformant provisoirement le composé en question en un *dérivé immédiat* (sel, dérivé acidylé, etc.); celui-ci devra être choisi de façon que l'on puisse régénérer plus tard la fonction primitive. Ce mode opératoire est général et devra être suivi également lorsqu'il s'agira d'une bromuration, d'une nitration, etc. (*Voy. Chloracétylanthranilate de méthyle*, p. 128 et *p-Nitraniline*, Nölting et Collin, *D. ch. G.*, **17**, 262).

La *fixation du chlore* sur les composés non saturés s'effectue en général en solution (acétique, chloroformique, etc.). On emploiera la quantité exactement calculée de réactif, et l'on modérera la réaction de façon à empêcher autant que possible la production de dérivés substitués. La lumière exerce généralement une influence favorable (Ex. : *Dichlorure de l'acide cinnamique*, C. Liebermann et H. Finkenbeiner, *D. chem. G.*, **28**, 2235).

II. **Chlore en présence d'agents dits catalytiques.**— Certaines substances facilitent, régularisent et orientent souvent la substitution du chlore dans la molécule organique, en ce sens que leur emploi permet d'abaisser la température de réaction, ou d'obtenir en plus grande quantité tel ou tel isomère.

Parmi ces agents dits *catalytiques*, les plus usités sont :

Le *soufre* et le *phosphore rouge*, qui sont appliqués à la préparation des acides chlorés (Ex. : *Acide monochloracétique*, p. 127), l'*iode* utilisé pour chlorurer les carbures aromatiques dans le noyau (Ex. : *Toluène chloré*, Beilstein et Geitner, *Ann. Chem.*, **139**, 334), le *chlorure d'aluminium* qui est employé avantageusement dans la série grasse (Ex. : *Hexachloréthane*, Mouneyrat, *Bull. Soc. Chim.* (3), **17**, 798), le *chlorure ferrique*, le *pentachlorure d'antimoine*, le *pentachlorure de molybdène*, qui constituent des agents de chloruration très énergiques, et qui permettent de préparer des dérivés polychlorés ou de chlorurer certains composés difficilement attaquables de la série aromatique (Ex. : *Chloruration du nitrobenzène*, Page, *Ann. Chem.*, **225**, 200; *m-Chloronitrobenzène*, Beilstein et Kurbatow, *D. chem. G.*, **8**, 1417; *p-Dichlorobenzène*, B. Aronheim, *D. Chem. G.*, **8**, 1400); l'*aluminium* ou mieux encore l'*aluminium amalgamé* à l'aide desquels on peut introduire successivement plusieurs atomes de chlore dans les noyaux cycliques (Ex. : *Chloruration du benzène et du toluène* : Cohen et Dakin, *Chem. Soc.*, **79**, 1111); enfin le *perchlorure de phosphore*, qui est utilisé pour préparer

les dérivés dichlorés dans la chaîne latérale des méthylbenzènes (Ex. : *Chlorure de benzylidène o-chloré*, Erdmann, *Ann. Chem.*, **272**, 149).

Tous ces réactifs doivent être employés en milieu anhydre.

III. **Agents chlorurants.** — Dans certains cas, on peut introduire du chlore dans un composé organique en chauffant ce dernier avec un réactif susceptible de céder une partie de son chlore. Les agents les plus employés sont :

Les *perchlorures métalliques*, tels que les *pentachlorures d'antimoine, de fer*, et *de molybdène*, qui servent à préparer les dérivés polychlorés des carbures gras (Ex. : *Chlorure d'éthylidène chloré*, Meyer et Müller, *J. prakt. Ch.*, (2), **46**, 174) ou de certains composés aromatiques difficilement substituables (Ex. : *Aldéhyde dichloro-3. 6-benzoïque*, Gnehm et Bänziger, *Ann. Chem.*, **296**, 62), et le *tétrachlorure de plomb ammoniacal* qui permet de chlorer graduellement les carbures cycliques (Ex. : *Chlorure de benzyle o-chloré*, Seyewetz et Trawitz, *Bull. Soc. Chim.*, (3), **29**, 225).

Les *hypochlorites*, utilisés principalement pour l'obtention des amines ou des amides secondaires chlorées à l'azote, celles-ci pouvant ensuite se transformer éventuellement en dérivés chlorés de la chaîne carbonée (Ex. : *m-Chloracétylanthranilate de méthyle*, p. 128) [1].

L'*acide chlorhydrique sec*, dont l'action sur les alcools permet de préparer, d'ailleurs avec un assez mauvais rendement, les chlorures correspondants (Ex. : *Chlorure d'iso-amyle*, Malbot, *Bull. Soc. Chim.*, (3), **1**, 603).

Le *chlorure de soufre*, employé pour transformer certains alcools en chlorures alcooliques (Ex. : *Dichlorhydrine de la glycérine*, p. 130) ou pour préparer des quinoléines chlorées (Ex. : *Quinoléines chlorées*, Edinger, *J. f. prakt. Ch.*, (2), **54**, 357).

Le *chorure de thionyle* dont on se sert pour obtenir les chlorures d'acides peu stables (Ex. : *Chlorure de malonyle*, p. 134); et celui de *sulfuryle* à l'aide duquel on peut chlorurer les éthers acétylacétiques ainsi que certains polyphénols (Ex. : *Éther α-chloracétylacétique*, Allihn, *D. Chem. G.*, **11**, 569; *Chloruration de la phloroglucine*, Peratoner et Finocchiaro, *Gazz. Chim. Ital.*, **24**, (1), 243).

Le *trichlorure de phosphore* avec lequel on prépare les chlorures d'acide gras inférieurs (Ex. : *Chlorure d'acétyle*, p. 131).

Le *perchlorure* et *l'oxychlorure de phosphore*, utilisés pour l'obtention des chlorures d'acides gras supérieurs ou aromatiques (Ex. *Chlorures de cinnamyle*, p. 133, de *benzène-sulfonyle*, p. 134).

Le pentachlorure permet également de chlorer le noyau des éthers oxydes aromatiques mixtes (Ex. : *p-Chloranisol*, Autenrieth, *Arch. der Pharm.*, **233**, 31). On s'en sert encore, ainsi que de l'oxychlorure, pour transformer les composés aldéhydiques et cétoniques en dérivés dichlorés ou monochlorés non saturés (Ex. : *Acide α-chlorocrotonique*, Demarçay, *Dict. de Wurtz*, 1er suppl., p. 550).

IV. **Méthodes indirectes.** — Sous cette rubrique, nous comprendrons :

1° *La fixation de l'acide chlorhydrique sur les composés non-saturés.*

1. On peut également faire rentrer dans cette catégorie, la chloruration des cétones en présence d'eau et de marbre; d'après M. Kling, c'est en effet l'acide hypochloreux naissant qui réagit (*Bull. Soc. Chim.*, (3), **33**, 322).

Cette réaction peut s'effectuer à sec ou en présence d'un solvant, et dans des conditions analogues à celles dans lesquelles a lieu l'addition de chlore (Voy. : *Aldéhyde β-chloropropionique*, p. 135).

2° La *transformation des amines aromatiques en dérivés chlorés par l'intermédiaire des diazoïques*. Cette réaction sera décrite avec plus de détails au chapitre DIAZOÏQUES (p. 298).

3° L'action de certains *chlorures métalliques* (chlorures *d'antimoine*, de *mercure*) sur les bromures ou iodures alcooliques gras; cette action donne naissance, par double décomposition, aux dérivés chlorés correspondants (Ex. : *Chlorure d'éthylidène* à partir du dibromure, Henry, *C. R.*, **97**, 1492).

Le *chlorure d'argent* précipité est employé pour transformer les iodures d'ammoniums quaternaires en chlorures [*Chlorométhylate d'oxyquinaldine*, Conrad et Eckhard, *D. Chem. G.*, **22**, 74].

EXEMPLES DE CHLORURATION.

Chloruration par le chlore seul. Préparation du chlorure de benzyle $C^6H^5.CH^2Cl$.

Le chlorure de benzyle s'obtient en même temps qu'une certaine quantité de chlorure de benzylidène et de phénylchloroforme, par chloruration directe du toluène bouillant, à la lumière :

$$C^6H^5.CH^3 + Cl^2 = C^6H^5.CH^2Cl + HCl$$
$$C^6H^5.CH^3 + 2Cl^2 = C^6H^5.CHCl^2 + 2HCl$$
$$C^6H^5.CH^3 + 3Cl^2 = C^6H^5.CCl^3 + 3HCl$$

L'appareil destiné à cette préparation est représenté sur la figure 38.

Dans une cornue tubulée de 500 centimètres cubes chauffée sur toile métallique, on introduit

Toluène sec..... 100 grammes.

et on tare l'appareil avant l'opération, de façon à arrêter celle-ci quand le poids aura augmenté de 75 grammes environ. La cornue est reliée d'une part à un réfrigérant ascendant, et d'autre part à un générateur de chlore sec.

Le toluène est maintenu à une légère ébullition pendant le passage du chlore, qui doit être assez rapide. L'appareil devra être exposé autant que possible au soleil; on peut également ajouter au toluène 5 grammes de soufre, mais on obtient alors facilement des produits de chloruration plus avancée qui rendent malaisée la purification du chlorure de benzyle.

Lorsque la saturation est terminée, on fractionne directe-

ment le liquide au moyen d'un serpentin ou d'un tube Le Bel, et l'on isole successivement :

Toluène inaltéré, de 110 à 120°....	10-15 grammes
Chlorure de benzyle, de 150 à 190°.	200 —

enfin, au-dessus de 190°, un mélange de chlorure de benzylidène et de trichlorure de benzényle (environ 20-25 gr.).

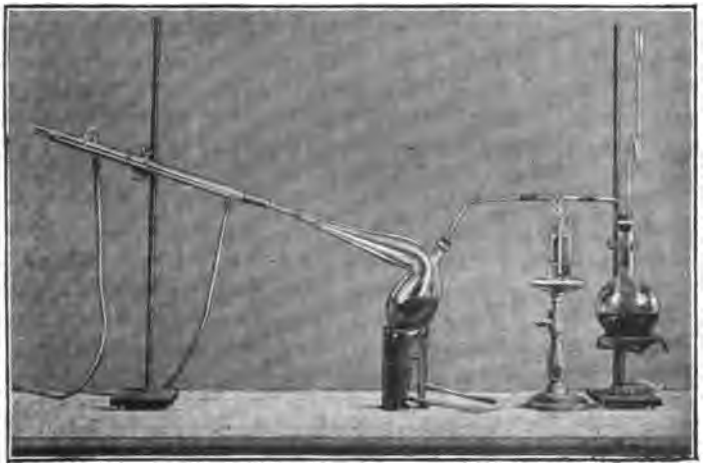


Fig. 38. — Préparation du chlorure de benzyle.

La fraction 150-190° est rectifiée de nouveau; elle fournit en définitive environ 190 grammes de chlorure de benzyle presque pur, bouillant à 178-182°.

Le chlorure de benzyle est un liquide à odeur piquante, qui irrite violemment les yeux et les muqueuses. Il bout à 178-180° et ne se dissout pas dans l'eau. Il est entraînable par la vapeur d'eau [Cannizzaro, *Ann. Chem.*, **96**, 246; Lauth et Grimaux, *Bull. Soc. Chim.* (2), **7**, 105; Schramm, *D. chem. G.*, **18**, 608].

Chloruration en présence de phosphore. Préparation de l'acide monochloracétique, $CH^2Cl.CO^2H$.

Cet acide se prépare par l'action du chlore sur l'acide acétique bouillant en présence de phosphore rouge :

$$CH^3.CO^2H + Cl^2 = CH^2Cl.CO^2H + HCl$$

Le dispositif est analogue à celui qui a été décrit à propos du chlorure de benzyle (p. 126).

Dans une cornue tubulée de 500 cc., chauffée au bain-marie, on introduit

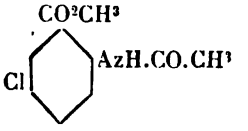
Acide acétique cristallisable...	150 grammes
Phosphore rouge.....	12 —

Par la tubulure passe un tube amenant du chlore sec au sein du liquide; dans le col s'engage un réfrigérant ascendant. L'appareil doit être exposé si c'est possible au plein soleil, et le courant de chlore sec doit être très rapide. L'opération dure en général 1 ou 2 jours, suivant l'intensité de la lumière. On l'interrompt lorsqu'une prise d'essai se solidifie complètement par refroidissement dans l'eau glacée. On décante alors le liquide dans un ballon à distillation fractionnée dont la tubulure est reliée à un réfrigérant constitué par un simple tube en verre mince, et l'on distille à feu nu. Ce qui passe au-dessous de 150° est constitué par de l'acide acétique et peut être traité à nouveau. La fraction 150-200° se solidifie par refroidissement. On la broie et on l'essore rapidement; les eaux mères sont fractionnées de nouveau, et traitées comme la première portion. Tous les cristaux sont ensuite réunis et fractionnés une dernière fois; la portion qui passe de 184° à 187° est constituée par de l'acide monochloracétique pur. 150 grammes d'acide acétique fournissent en général de 100 à 125 grammes de produit pur.

L'acide monochloracétique cristallise en masse radiée ou en tables rhombiques déliquescentes, fusibles à 63°; il bout à 185-187°. L'eau le dissout facilement. Il est très caustique; aussi ne doit-on jamais le manier qu'avec une spatule. L'eau bouillante, les alcalis caustiques et carbonatés le transforment en acide glycolique, et l'ammoniaque en glycocolle.

Dans la préparation de l'acide monochloracétique on peut, mais sans grand avantage, remplacer le phosphore rouge par le soufre [Hofmann, *Ann. Chem.*, **102**, 3; Auger et Béhal, *Bull. Soc. Chim.*, (3), **2**, 145; Russanoff, *D. chem. G.*, **25**, *Ref.*, 334].

Chloruration par les hypochlorites.
Préparation du chloro-5-acétylanthranilate de méthyle.



Pour obtenir ce composé, on fait agir l'hypochlorite de soude

sur l'acétylanthranilate de méthyle en solution acétique diluée; il se fait d'abord un *dérivé chloré à l'azote :*

$$NaOCl + CH^3CO^2H + C^6H^4\begin{cases}CO^2CH^3\\AzH.COCH^3\end{cases} = CH^3CO^2Na +$$
$$H^2O + C^6H^4\begin{cases}CO^2CH^3\\AzCl.COCH^3\end{cases}$$

Puis ce dernier se transforme sous l'influence de la chaleur en chloro-5-acétylanthranilate :

$$C^6H^4\begin{cases}CO^2CH^3\\AzCl.COCH^3\end{cases} = ClC^6H^3\begin{cases}CO^2CH^3\\AzH.CO.CH^3\end{cases}$$

La réaction s'effectue dans un matras de 500 centimètres cubes fermé par un bouchon à deux trous; ce bouchon est traversé par un thermomètre dont le réservoir atteint presque le fond du ballon, par la tige d'un tube à brome et par un long tube vertical qui servira de réfrigérant.

On introduit dans le ballon

Acétylanthranilate de méthyle....	50	grammes.
Acide acétique.....	100	—
Eau.....	35	—

On chauffe alors le ballon de façon que son contenu soit à la température de 80-85°, puis on fait couler par le tube à brome une solution d'hypochlorite de soude renfermant 18 grammes de chlore actif[1]. Celle-ci doit être introduite par petites por-

1. On peut utiliser pour cette opération une solution titrée d'hypochlorite commercial. Si l'on n'en a pas à sa disposition, on se servira avec avantage du procédé de M. Graebe qui consiste à préparer un hypochlorite de titre connu en absorbant par de la soude le chlore fourni par une quantité déterminée de permanganate de potasse et d'acide chlorhydrique. Le mode opératoire est le suivant :

On prend un ballon de 250 centimètres cubes fermé par un bouchon de caoutchouc, auquel on adapte un tube à brome et un tube abducteur doublement coudé; l'extrémité de ce dernier pénètre dans un petit laveur contenant 4 ou 5 centicubes d'eau et muni d'un second tube coudé qui plonge dans une conserve. On introduira dans celle-ci une lessive de soude préparée avec

Soude en plaques.....	35	grammes.
Eau.....	300	cc.

La conserve sera placée dans un mélange réfrigérant, et son contenu agité mécaniquement pendant toute l'opération. Enfin, on introduira dans le ballon

Permanganate de potassium pulvérisé.. 16 grammes.

L'appareil étant ainsi disposé, on fait couler goutte à goutte par le tube à brome,

Acide chlorhydrique concentré..... 100 cc.

tions, en agitant énergiquement et en chauffant de temps à autre le ballon, de façon à maintenir la température indiquée.

L'addition de l'hypochlorite provoque bientôt la séparation d'un dépôt huileux qui est constitué par le dérivé chloré à l'azote. On achève la réaction en chauffant encore pendant une heure au bain-marie, puis on laisse refroidir complètement.

Le contenu du ballon est alors constitué par un dépôt pâteux ou solide et par une solution aqueuse remplie de petits cristaux blancs. A ce moment, la transformation du dérivé chloré à l'azote n'est que partielle. Pour l'achever, on décante le liquide aqueux que l'on porte à l'ébullition, et l'on chauffe le dépôt pâteux avec 50 cc. d'acide acétique pendant environ une demi-heure. Ceci fait, on réunit les deux portions et on les verse dans deux litres d'eau froide. Le chloracétylanthranilate se précipite alors sous la forme de flocons blancs solides; on essore après douze heures de repos, on lave à l'eau froide, on sèche à l'étuve à 50-60° et on fait cristalliser le produit brut dans 200 cc. d'alcool bouillant.

Rendement en produit pur 35 à 40 grammes.

Le chloracétylanthranilate de méthyle cristallise en petites aiguilles fusibles à 127°, insolubles dans la plupart des dissolvants organiques froids. Les acides minéraux concentrés saponifient facilement le groupement éther-sel, mais le radical acétyle s'élimine plus difficilement [Freundler, *Bull. Soc. Chim.*, (4), **1**, 223].

Chloruration par le chlorure de soufre. Préparation de la dichlorhydrine de la glycérine, $CH^2Cl.CHOH.CH^2Cl$.

La dichlorhydrine symétrique peut s'obtenir en saturant de gaz chlorhydrique sec la glycérine chauffée à 130°. Ce procédé fournit en même temps de la monochlorhydrine. Aussi est-il plus avantageux de faire réagir sur la glycérine le chlorure de soufre :

$$CH^2OH\text{-}CHOH\text{-}CH^2OH + 2S^2Cl^2 = CH^2Cl\text{-}CHOH\text{-}CH^2Cl + 3S + 2HCl + SO^2$$

Le dégagement gazeux commence immédiatement; il se ralentit quand la moitié de l'acide a été introduit. On chauffe alors doucement, puis plus fortement de façon à expulser tout le chlore du ballon. On obtient ainsi une solution d'hypochlorite renfermant exactement 18 grammes de chlore actif; cette solution doit être employée de suite.

On commence par déshydrater,

Glycérine.... ..... 200 grammes,

en la chauffant à 140° dans le vide, au bain d'huile, dans un appareil distillatoire. Lorsqu'elle commence à émettre des vapeurs, l'opération est terminée. On introduit alors la glycérine dans un ballon à distillation de 1 litre dont la tubulure est reliée à un réfrigérant ascendant; le col est fermé par un bouchon de liège qui donne passage à un entonnoir à brome de 250 cc. Le ballon est chauffé dans un bain d'eau salée; quand le bain est chaud, on verse par petites portions, au moyen de l'entonnoir :

Chlorure de soufre..... 500 grammes,

en agitant le ballon après chaque addition.

La réaction s'effectue lentement; elle est accompagnée d'un dépôt de soufre et d'un dégagement de gaz chlorhydrique et d'anhydride sulfureux. Quand ce dernier a cessé de se dégager, on enlève le réfrigérant et on continue de chauffer encore pendant quelque temps, puis on laisse refroidir.

La masse est reprise par 600 cc. d'éther, et la solution débarrassée du soufre par filtration. On chasse l'éther au bain-marie, ensuite on distille à feu nu. De l'eau est d'abord éliminée, puis il passe, entre 174 et 182°, la dichlorhydrine impure qui renferme du soufre et des composés sulfurés. On l'en débarrasse complètement par des distillations répétées dans le vide. Les proportions indiquées donnent, en moyenne, de 150 à 160 grammes de dichlorhydrine pure, bouillant à 176-178°.

C'est un liquide visqueux, doué d'une faible odeur piquante, assez soluble dans l'eau. La potasse la transforme intégralement en *épichlorhydrine*

$$CH^2Cl - CH - CH^2.$$
$$\diagdown\,O\,\diagup$$

[Claus, *Ann. Chem.*, **168**, 42; Fauconnier et Sanson, *Bull. Soc. Chim.* (2), **48**, 236; **50**, 212; A. Bigot, *Ann. Chim. Phys.*, (6), **22**, 436.]

Chloruration par le trichlorure de phosphore. Préparation du chlorure d'acétyle, $CH^3.COCl$.

Ce composé s'obtient en faisant agir le trichlorure de phosphore sur l'acide acétique. La partie principale de la réaction peut être représentée par l'équation :

$$PCl^3 + 3CH^3CO^2H = 3CH^3COCl + P(OH)^3.$$

Mais il se forme en même temps des composés phosphorés complexes tandis qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique.

La réaction s'effectue dans un ballon à distiller de 250 cc., dans lequel on introduit

Acide acétique cristallisable.. 125 grammes.

Le ballon est muni d'un bouchon et d'un tube à brome; de plus sa tubulure latérale est reliée à un réfrigérant descendant, auquel on adapte une fiole à filtration rapide munie elle-même d'un tube à chlorure de calcium. Tout l'appareil a été, bien entendu, desséché au préalable.

On fait alors couler peu à peu par le tube à brome

Trichlorure de phosphore..... 95 grammes.

puis l'on agite de façon à mélanger les deux couches. La réaction s'effectue progressivement sans échauffement très notable. Au bout d'un certain temps, il commence à se dégager de l'acide chlorhydrique, tandis que la masse se trouble et se sépare finalement en deux couches : la couche inférieure, sirupeuse, est formée d'acide phosphoreux; la couche supérieure, mobile, renferme le chlorure d'acétyle mélangé d'un peu de trichlorure en excès.

Au bout de douze heures la réaction est terminée; on distille alors au bain-marie, tant qu'il passe du liquide, puis l'on soumet le produit brut à deux fractionnements successifs en se servant d'un bon rectificateur. On recueillera d'abord la portion 45-55°, puis au deuxième tour la fraction 50-55°.

On obtient ainsi 120-125 grammes de chlorure d'acétyle à peu près pur. Si l'on veut débarrasser ce dernier des traces de trichlorure et de composés phosphorés organiques volatils, on le soumettra à deux distillations successives en présence de 5 grammes d'acétate de soude fondu et pulvérisé[1], puis de 5 grammes de diméthylaniline pure. Ces dernières purifications abaissent un peu le rendement final. Toutes ces manipulations doivent être effectuées rapidement et dans des appareils bien secs pour éviter une hydratation du produit.

Le chlorure d'acétyle est un liquide très mobile, qui bout à 55°; il fume à l'air et réagit énergiquement sur les alcools, les

1. L'acétate de sodium fondu et pulvérisé se prépare en chauffant le sel cristallisé à fusion tranquille dans un creuset de nickel. La masse fluide est coulée sur une plaque de faïence bien propre; puis sitôt solidifié, l'acétate est introduit dans un col droit sec et hermétiquement fermé; il suffit ensuite de secouer énergiquement le flacon pour provoquer la pulvérisation parfaite du produit qui n'a pas le temps de s'hydrater dans ces conditions.

bases et certains métaux. Toutefois le sodium ne l'attaque pas, même à chaud [Béchamp, *C. R.*, **42**, 224].

Chloruration par le pentachlorure de phosphore.

A. Préparation du chlorure de cinnamyle, $C^6H^5.CH=CH.COCl$.

Le chlorure de cinnamyle se prépare, comme celui de benzoyle, en traitant directement l'acide par un léger excès de perchlorure de phosphore :

$$C^6H^5.CH=CH.CO^2H + PCl^5 = POCl^3 + HCl + C^6H^5.CH=CH.COCl.$$

On introduit dans un ballon de 500 cc. :

Acide cinnamique sec et pulvérisé..... 40 grammes

et

Perchlorure de phosphore..... 60 grammes,

puis on ferme le ballon au moyen d'un bouchon de liège traversé par un long tube à parois minces. On agite énergiquement, de façon à amener un contact partiel entre l'acide et le chlorure; ce dernier commence à se liquéfier, en se transformant en oxychlorure, et la réaction se propage rapidement à travers toute la masse. Il se dégage des torrents de gaz chlorhydrique, tandis que l'oxychlorure se condense à peu près complètement dans le tube réfrigérant. On termine l'opération en chauffant le ballon au bain-marie, sous une hotte, jusqu'à ce que le liquide soit bien limpide, et qu'il ne se dégage plus de gaz chlorhydrique. Après refroidissement, on décante le contenu du matras dans un ballon à distillation fractionnée de 500 cc., relié à un réfrigérant dont l'extrémité pénètre dans le col d'un deuxième ballon tubulé; ce dernier est à son tour mis en relation avec une bonne trompe à eau par un tube de verre.

On commence par faire le vide sans chauffer, de façon à éliminer tout l'acide chlorhydrique dissous, puis on chauffe le ballon avec précaution, au bain-marie. L'oxychlorure de phosphore est ainsi éliminé totalement entre 50 et 70° sous 15 millimètres de pression. On enlève ensuite le bain-marie, on change le récipient, et on distille le chlorure de cinnamyle au bain d'huile en recueillant la portion qui passe entre 140 et 150° sous 15 milimètres. Une deuxième rectification dans le vide suffit pour obtenir du chlorure de cinnamyle pur. Rendement, 80 pour 100.

Le chlorure de cinnamyle cristallise par refroidissement en

aiguilles ou en prismes fusibles à 35-36°. Il bout à 154° sous 15 millimètres et à 171° sous 50 millimètres de pression [Claisen et Antweiler, *D. chem. G.*, **13**, 2124; Liebermann, *ibid.*, **21**, 3372].

B. Préparation du chlorure d'acide benzène-sulfonique, $C^6H^5SO^2Cl$.

Ce composé se prépare facilement en chauffant un mélange de benzène-sulfonate de sodium et de perchlorure de phosphore :

$$C^6H^5.SO^3Na + PCl^5 = C^6H^5.SO^2Cl + POCl^3 + NaCl.$$

On prépare du benzène-sulfonate de sodium pur en faisant recristalliser le produit brut (voy. p. 179) dans l'alcool chaud et en séchant ensuite le sel à 120° pendant quelques heures.

Benzène-sulfonate de sodium..... 65 grammes.

sont pulvérisés finement et introduits dans un ballon de 250cc avec

Perchlorure de phosphore..... 90 grammes,

également pulvérisé, et le mélange est ensuite chauffé au bain-marie pendant une heure environ. Au bout de ce temps, on laisse refroidir la masse qui s'est fluidifiée, et on la projette par petites portions dans environ 500 cc. d'eau glacée. Les chlorures de phosphore sont décomposés par ce traitement, tandis que le chlorure de l'acide benzène-sulfonique, qui n'est pas attaqué par l'eau froide, se sépare au fond du vase sous la forme d'une couche huileuse. On épuise la masse par l'éther, on lave l'extrait éthéré à l'eau, puis on sèche sur du chlorure de calcium et on rectifie le chlorure dans le vide après avoir éliminé le dissolvant.

Rendement 50 grammes.

Le chlorure de l'acide benzène-sulfonique cristallise en paillettes rhombiques qui fondent à 14°,5. Il bout à 120° sous 10 millimètres et à 245° sous la pression normale. Il est insoluble dans l'eau, qui ne l'attaque qu'à chaud.

[Gerhardt, Chiozza, *Ann. Chim. Phys.* (3), **46**, 143; Otto, *Zeit. f. Chem.* (2), **2**, 106.]

Chloruration par le chlorure de thionyle. Préparation du chlorure de malonyle, $COCl.CH^2.COCl$.

On le préparera par action du chlorure de thionyle sur l'acide malonique.

L'équation de la réaction est la suivante :

$$2\,SO{<}^{Cl}_{Cl} + CH^2{<}^{COOH}_{COOH} = 2SO^2 + 2HCl + CH^2{<}^{COCl}_{COCl}$$

L'appareil se compose d'un ballon de 250 cc. surmonté d'un réfrigérant ascendant. On y introduit

Chlorure de thionyle.....	120 grammes
Acide malonique pulvérisé.....	50 —

et on chauffe au bain-marie pendant environ trois heures. L'acide se dissout peu à peu, et la masse brunit. Au bout de trois heures, tout l'acide est dissous; on transvase le liquide dans un ballon à distiller, et on distille dans le vide (avec thermomètre et rentrée d'air). Le récipient doit être entouré de glace. Le chlorure de thionyle en excès, bouillant à 78° sous la pression normale, est tout entier entraîné dans la trompe, le chlorure de malonyle seul se condense pur dans le récipient.

C'est un liquide incolore qui bout à 58° sous la pression de 27 mm. et qui s'hydrate avec une extrême rapidité. Le rendement est de 18 gr. de chlorure pur [1] pour 50 gr. d'acide [Auger, *Ann. Chim. Phys.*, (6), **22**, 347].

Fixation d'acide chlorhydrique sur un composé non-saturé. Préparation de l'aldéhyde β-chloropropionique, $CH^2Cl.CH^2.CHO$.

Cette aldéhyde prend naissance par combinaison de l'acroléine avec l'acide chlorhydrique sec :

$$CH^2 = CH.CHO + HCl = CH^2Cl.CH^2.CHO.$$

On introduit :

Acroléine fraîchement distillée, 200 grammes,

dans un ballon à fond plat de 1 lit., entouré d'un mélange de glace et de sel, et surmonté d'un tube à paroi mince destiné à servir de réfrigérant. On sature cette acroléine par un courant modéré de gaz chlorhydrique sec, en arrêtant l'opération dès que des fumées blanches apparaissent à l'extrémité du tube. On obtient ainsi un produit sirupeux, quelquefois partiellement solide, qui est constitué par un mélange d'aldéhyde β-chloro-propionique et d'un polymère. Rendement, 87 p. 100 de la théorie.

1. On peut obtenir jusqu'à 28 gr. de produit si l'on a soin d'employer du chlorure de thionyle rigoureusement exempt d'oxychlorure de phosphore.

Ce produit brut n'a pas besoin d'être purifié s'il doit être ensuite transformé en acide (voy. p. 226) ou acétalisé. Dans le cas contraire, on le soumettra à la distillation fractionnée dans le vide.

La fraction distillant entre 40 et 50° sous 10 millimètres constitue de l'aldéhyde β-chlorée à peu près pure; toutefois celle-ci se polymérise et ne peut être conservée [Grimaux et Adam, *Bull. Soc. Chim.* (2), **36**, 23; Krestoffnikoff, *Journ. russ., Phys. Chim.*, **11**, 248].

CHAPITRE II

BROMURATION

Généralités. — La bromuration est l'opération qui consiste à introduire dans un composé organique un ou plusieurs atomes de brome à la place de l'hydrogène ou d'autres éléments ou groupements. Cette introduction peut être effectuée par des méthodes analogues à celles qui ont été énumérées à propos de la chloruration, et dont voici les principales :

I. **Action du brome seul.** — Le brome peut être employé tel quel ou en solution anhydre (sulfure de carbone, chloroforme, acide acétique, acétate de méthyle, etc.) ou en présence d'eau, ou bien enfin à l'état de vapeur (voy. Préparation de la *p-bromacétanilide*, p. 139 et action du brome sur le *glycérolate de plomb*, E. Fischer et Tafel, *D. Chem. G.*, **21**, 2635).

Le brome commercial renferme de l'iode, du chloroforme, des dérivés sulfurés et de l'eau (environ 10 p. 100) ; pour le purifier, il suffira en général de le laver avec un peu d'eau, puis de l'agiter avec de l'acide sulfurique concentré. On ne décantera qu'au bout de douze heures pour permettre à l'acide de se séparer complètement à la surface.

Les bromurations se faisant plus régulièrement que les chlorurations, la quantité de réactif à employer sera déterminée par l'équation correspondante ; cette quantité pourra être mesurée en volume (d = 3,18) ou pesée.

La chaleur, la lumière, l'agitation et l'humidité ont à peu près la même influence que dans la chloruration.

Le brome seul sert principalement à bromer les hydrocarbures aromatiques substitués ou à plusieurs noyaux (Ex. : *Naphtalène bromé*, Glaser, *Ann. Chem.*, **135**, 41), les *aldéhydes* (Ex. : *Aldéhyde bromacétique*, Freundler et Ledru, *Bull. Soc. Chim.*, (4), **1**, 71), les acides (Ex. : *Acide dibromopropionique*, p. 138), les phénols et les amines aromatiques (Ex. : *p-Bromacétanilide*, p. 139), ainsi qu'un très grand nombre de corps à noyau hétérogène. Nous ferons à ce propos les mêmes prescriptions que pour la chloruration, en ce qui concerne notamment la protection des groupements fonctionnels.

Il en est de même de la *fixation du brome* sur les corps incomplets, qui aura lieu généralement à froid et directement ou en solution anhydre (*Ex.* : *Tribromhydrine de la glycérine*, p. 142). Toutefois, les carbures éthyléniques gazeux seront bromés par une méthode spéciale (voy. *Bromure d'éthylène*, p. 140).

II. **Action du brome en présence d'agents catalytiques.** — Cette méthode

est beaucoup plus employée que la précédente. Les agents catalytiques jouent le même rôle que dans la chloruration ; ceux dont on se sert le plus souvent sont : Le *soufre* et le *phosphore rouge*, utilisés surtout pour bromurer en position α les acides gras ou aromatiques à chaîne longue (Ex. : *Acide α-bromisobutyrique*, p. 143) ; l'*iode* et le *chlorure d'aluminium* à l'aide desquels on introduit facilement un atome de brome dans la molécule des composés aromatiques (Ex. : *Benzène bromé*, p. 144) ; le *fer*, le *chlorure ferrique* ou *le bromure ferreux anhydres* qui servent à préparer des dérivés aromatiques polybromés ou bromonitrés (Ex. : *p-Dibromobenzène*, p. 145 ; *m-Bromonitrobenzène*, Scheufelen, *Ann. Chem.*, **231**, 164) ; enfin, l'*acide sulfurique fumant* dont les applications sont du même genre (Ex. : *Anhydride tétrabromophtalique*, Rupp, *D. Chem. G.*, **29**, 1626).

III. **Agents bromurants.** — Nous mentionnerons les *hypobromites* dont les applications sont analogues à celles des hypochlorites (Ex. : *p-Bromacétanilide*, Slosson, *D. Ch. G.*, **28**, 3266), le *bromure de soufre*, utilisé dans la série quinoléique (Ex. : *Quinoléine bromée*, Edinger, *J. prakt. Chem.*, (2), **54**, 356), *l'acide bromhydrique* qui permet de transformer les alcools en bromures alcooliques (Ex. : *Bromure d'isobutyle*, p. 147) et les *bromures de phosphore* ; *le tribromure* surtout est employé pour la préparation des bromures alcooliques secondaires ou tertiaires (Ex. : *Bromure de butyle secondaire*, p. 149). Quant au *pentabromure*, son action sur les amides permet d'obtenir les dérivés bromés alcooliques correspondants (Ex. : *Dibromopentane*, p. 150) ; on s'en sert également pour préparer les bromures d'acides ou les dérivés dibromés correspondant aux aldéhydes et aux cétones (Ex. : *Bromure d'éthylidène*, Wurtz, *C. R.*, **47**, 419).

IV. **Procédés indirects.** — La *fixation de l'acide bromhydrique* sur les composés non saturés se fait à peu près dans les mêmes conditions, mais plus facilement que celle de l'acide chlorhydrique (Ex. : *Acide bromophénylpropionique*, Fittig et Binder, *Ann. Chem.*, **195**, 132). Il en est de même de la transformation des diazoïques en dérivés bromés (*Voy.* Diazoïques, p. 299) et des doubles décompositions entre les dérivés iodés et les bromures métalliques (cuivre, argent, potassium) ; (Ex. : *Bromure d'allyle*, Oppenheim, *D. Chem. G.*, **3**, 442).

Exemples de bromuration

Bromuration par le brome seul.

A. Acide α-dibromopropionique, $CH^3.CBr^2.CO^2H$.

Les acides propioniques monobromé et dibromé s'obtiennent directement en chauffant en tube scellé l'acide propionique avec respectivement les quantités calculées de brome :

$$CH^3.CH^2.CO^2H + Br^2 = CH^3.CHBr.CO^2H + HBr$$
$$CH^3.CH^2.CO^2H + 2Br^2 = CH^3.CBr^2.CO^2H + 2HBr.$$

Le procédé qui consiste à chauffer l'acide propionique avec du brome et du phosphore rouge, au réfrigérant ascendant, ne donne naissance qu'au bromure d'α-bromopropionyle.

Pour préparer l'acide α-dibromopropionique, on chauffe en tube scellé à 190°, pendant 24 heures, un mélange de

Acide propionique.....	4 grammes.
Brome.....	9 —

Au bout de ce temps, on laisse refroidir, puis on ouvre le tube au chalumeau et on laisse le gaz bromhydrique se dégager complètement. On chauffe ensuite le résidu avec une nouvelle quantité de

Brome.....	9 grammes,

à 200° [1], pendant 48 heures, jusqu'à ce que le contenu du tube ait pris une teinte ambrée.

On ouvre de nouveau avec précaution, et lorsque la pression interne a disparu, on transvase le contenu du tube dans une capsule qu'on chauffe pendant quelque temps au bain-marie, de façon à chasser tout l'acide bromhydrique. Par refroidissement le résidu se prend en masse, si toutefois la bromuration est complète. Les cristaux d'acide dibromopropionique sont alors placés dans un entonnoir, sur une plaque de Witt, sous une cloche à côté d'une capsule pleine d'eau.

Les impuretés tombent peu à peu en déliquescence et abandonnent l'acide dibromopropionique presque pur. On achèvera de le dessécher sur une plaque poreuse.

L'acide dibromopropionique cristallise en tables ou en lamelles solubles dans l'eau, qui fondent à 61°. Il distille vers 261° en perdant de l'acide bromhydrique [Friedel et Machuca, *C. R.*, **54**, 220; Philippi et Tollens, *Ann. Chem.*, **171**, 315].

B. Préparation de la p-bromacétanilide,

Ce composé s'obtient facilement en faisant agir les vapeurs de brome sur une émulsion aqueuse d'acétanilide :

$$C^6H^5.AzH.COCH^3 + Br^2 = Br.C^6H^4.AzH.COCH^3 + HBr.$$

1. Les tubes scellés destinés à cette opération doivent être extrêmement résistants, à cause de la pression considérable qui s'exerce à l'intérieur. Il sera prudent de transvaser le contenu du tube dans un tube neuf avant de le traiter de nouveau par le brome, à cause de la difficulté qu'on éprouvera à refermer le premier et surtout à cause du danger d'une rupture. Les tubes qui ont été déjà chauffés sautent en effet avec

Dans un flacon de 10 litres, renfermant 5 à 6 litres d'eau, on introduit :

Acétanilide pulvérisée..... 50 grammes.

Le flacon est ensuite fermé par un bouchon à 2 trous, lequel est traversé par deux tubes coudés dont l'un dépasse à peine le bouchon, tandis que l'autre plonge jusqu'au fond du liquide. De ces 2 tubes, le premier sera relié à une trompe à eau, et le second à un petit laveur renfermant :

Brome..... 25 cc.

Le brome sera recouvert d'un peu d'eau. On fait alors passer dans l'appareil un courant d'air assez rapide pour agiter énergiquement l'émulsion d'acétanilide, sans cependant que les vapeurs de brome soient entraînées dans la trompe. Peu à peu le contenu du flacon change d'aspect : les paillettes se transforment en flocons, et lorsque presque tout le brome a été entraîné, la solution aqueuse prend une teinte jaune-orangé qu'elle conserve après quelques minutes d'agitation.

On arrête alors le courant d'air, on essore le précipité, on le lave à l'eau et on le fait cristalliser 2 ou 3 fois dans l'alcool bouillant, de façon à éliminer les petites quantités d'acétanilide et de dérivés polybromés qui se trouvent dans le produit brut. Rendement 65 gr., soit 87 p. 100 environ.

La p-bromacétanilide cristallise en aiguilles prismatiques blanches qui fondent à 167-168°. Elle est peu soluble dans l'alcool froid et presque insoluble dans l'eau [C. L. Jackson et W. P. Cohoe, *Am. chem. Journ.*, **26**, 3].

Fixation du brome sur un composé non-saturé.

A. Préparation du bromure d'éthylène $CH^2Br - CH^2Br$.

Ce composé s'obtient en faisant passer un courant d'éthylène dans du brome refroidi :

$$C^2H^4 + Br^2 = C^2H^4Br^2.$$

On réunira en une seule opération la préparation du carbure et sa combinaison avec le brome.

L'éthylène s'obtient en déshydratant l'alcool :

$$C^2H^5OH - H^2O = C^2H^4$$

la plus grande facilité. — On aura soin également de faire une pointe absolument capillaire, sans cela, au moment de l'ouverture, le dégagement gazeux serait tellement brusque, que le liquide mousserait et pourrait être en grande partie projeté au dehors.

On mélange

Alcool.....	100 grammes
Acide sulfurique ordinaire.....	600 —

en prenant les précautions suivantes. L'alcool est placé dans une fiole et on y verse l'acide par petites portions en agitant continuellement. Le mélange s'échauffe, on modère cet échauffement en plongeant le ballon dans l'eau froide. Le liquide est alors placé dans un ballon de 3 litres muni d'un bouchon à deux trous portant un entonnoir à robinet et un tube à dégagement. On chauffe au bain de sable jusqu'à ce que commence le déga-

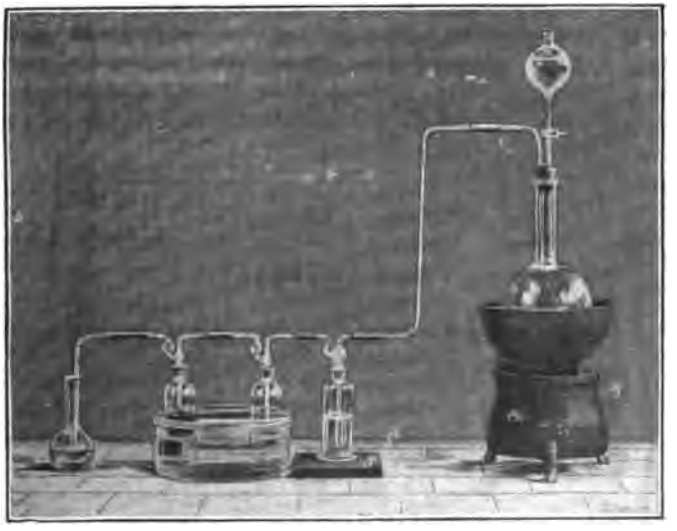


Fig. 39. — Préparation du bromure d'éthylène

gement gazeux. On introduit alors dans l'entonnoir un mélange fait à l'avance d'alcool (1 partie) et d'acide sulfurique (2 parties); l'écoulement de ce mélange règle la vitesse du dégagement gazeux, que l'on suit en observant le passage des bulles dans les laveurs (fig. 39).

Le gaz qui se dégage est souillé par de l'acide sulfureux, des vapeurs d'acide sulfurique, de l'alcool et de l'éther. On le fait passer dans trois laveurs renfermant de l'eau, une lessive de soude et enfin de l'acide sulfurique. Ce dernier est destiné spécialement à absorber l'alcool et l'éther qui réagiraient sur le brome en donnant naissance à des produits d'oxydation bromés.

A la suite du troisième flacon laveur de l'appareil producteur d'éthylène (dont un seul a été figuré sur la gravure) on dispose un certain nombre de flacons laveurs de Durand contenant du brome, environ la moitié de leur capacité. Une fiole contenant de la lessive de soude est placée à la suite et sert à retenir les vapeurs de brome entraînées (fig. 39).

L'absorption du gaz se fait avec un notable dégagement de chaleur. Aussi les flacons doivent-ils être placés dans des conserves ou dans des terrines pleines d'eau que l'on refroidit par des additions de glace. On constate que l'absorption est complète lorsque le liquide se décolore. Quand le dernier flacon est saturé, l'opération est terminée.

On réunit le contenu des flacons, on le lave avec une lessive faible de soude pour absorber les dernières traces de brome, on lave ensuite à l'eau, puis on sèche sur le chlorure de calcium. Le produit desséché est rectifié avec un tube à quatre ou cinq boules. On recueille ce qui passe à 130-135°.

Le point d'ébullition du bromure pur est 134°,5. Il fond à + 9°,53 quand il est parfaitement pur (Balard, *Ann. Chim. Phys.* (2), **32**, 375; Regnault, *ibid.*, **59**, 358; Erlenmeyer, *Ann. Chim.*, **168**, 64).

B. Préparation de la tribromhydrine de la glycérine, $CH^2Br.CHBr.CH^2Br$.

Ce composé prend naissance par union directe du brome et du bromure d'allyle :

$$CH^2 = CH.CH^2Br + Br^2 = CH^2Br.CHBr.CH^2Br.$$

L'opération s'effectuera dans l'appareil à agiter de la page 13. On introduit dans ce dernier :

Bromure d'allyle ..... 110 grammes

et on fait couler goutte à goutte par le tube à brome :

Brome sec..... 160 grammes.

La réaction étant très énergique et pouvant facilement fournir des produits de substitution plus bromés, il sera nécessaire de maintenir la température entre — 10° et 0°. Tout le brome ayant été ajouté, on laisse reposer quelque temps le produit qui est fortement coloré en rouge, puis on le jette dans de l'eau froide, et on isole le tribromure par l'éther. Après avoir lavé l'extrait éthéré à la soude diluée et à l'eau, on le sèche sur du chlorure de calcium et on distille l'éther au bain-marie puis le résidu dans le vide.

La tribromhydrine de la glycérine distille sans décomposition à 99°,5 — 101°,5 sous 15-16 mm.; elle se solidifie par refroidissement et fond alors à + 16°. Le rendement est presque quantitatif (Tollens, *Ann. Chem.*, **156**, 168; Hubner et Miller, *ibid.*, **159**, 177).

Bromuration en présence de phosphore rouge. Préparation de l'éther α-bromoisobutyrique, $(CH^3)^2.CBr.CO^2C^2H^5$.

L'action du brome sur l'acide isobutyrique fournit, avec un excellent rendement, le bromure d'α-bromisobutyryle; elle peut être représentée approximativement par l'équation :

$$3(CH^3)^2.CH.CO^2H + P + 11Br = 3(CH^3)^2.CBr.COBr + 5HBr + PO^3H.$$

Pour obtenir l'acide correspondant, on traitera ensuite le produit brut par l'eau, et on fractionnera la solution aqueuse ainsi obtenue (*Voy. Préparation de l'acide α-bromopropionique*, p. 274); si l'on se propose au contraire d'obtenir l'éther bromisobutyrique, on fera réagir le bromure brut sur l'alcool absolu :

$$(CH^3)^2.CBr.COBr + C^2H^5.OH = (CH^3)^2.CBr.CO^2C^2H^5 + HBr.$$

Cette dernière transformation n'est pas quantitative, car elle est accompagnée de la réaction secondaire suivante :

$$(CH^3)^2.CBr.COBr + C^2H^5.OH = (CH^3)^2.CBr.CO^2H + C^2H^5Br.$$

La bromuration se fera de préférence dans un matras d'essayeur de 250 cc., au-dessus de la panse duquel on aura soudé l'extrémité d'un tube à entonnoir convenablement recourbé. Ce dernier sera relié à un réfrigérant ascendant, muni lui-même d'un tube à absorption semblable à celui de la fig. 44. Enfin, le col du matras sera fermé par un bouchon de caoutchouc traversé par un tube à brome dont la pointe effilée devra descendre bien au-dessous de la tubulure latérale. Ce dispositif a pour objet de diminuer l'attaque du bouchon.

On introduira dans le matras entouré d'un mélange réfrigérant :

Acide isobutyrique.....	50	grammes.
Phosphore rouge lavé et séché [1]....	6	—

1. Le phosphore devra être préalablement chauffé avec de l'eau jusqu'à disparition de toute odeur, puis essoré et séché sur l'acide sulfurique dans le vide.

puis on fera couler goutte à goutte par le tube à brome :

Brome sec..... 230 grammes.

L'addition de ce dernier sera réglée de façon que l'acide bromhydrique qui se dégage n'entraîne pas de brome au delà du réfrigérant.

La réaction est d'abord très énergique, puis elle se ralentit, et lorsque la moitié du réactif a été introduite, on commence à chauffer doucement le matras au bain-marie, et on élève peu à peu la température jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide bromhydrique.

Après refroidissement, le contenu du matras est versé peu à peu dans

Alcool absolu..... 100 grammes.

Ce dernier doit être refroidi énergiquement. On laisse reposer quelque temps, puis on précipite l'éther bromé par un excès d'eau glacée (1 litre environ). L'éther bromisobutyrique se sépare sous la forme d'une huile rougeâtre, plus dense que l'eau; on décante aussi exactement que possible, on ajoute 300 cc. d'éther, puis on lave la solution éthérée avec de la soude très diluée jusqu'à décoloration presque complète. L'extrait est ensuite lavé une fois à l'eau et séché sur du chlorure de calcium; l'éther ayant été chassé au bain-marie, on rectifie le résidu dans le vide en se servant de l'appareil représenté sur la figure 19. Après avoir séparé quelques gouttes d'isobutyrate d'éthyle, on recueille la portion bouillant à 62 — 65° sous 22 — 23 mm., qui est constituée par du bromisobutyrate sensiblement pur. Rendement 80 à 85 grammes.

L'éther bromisobutyrique se présente sous la forme d'un liquide mobile, insoluble dans l'eau, soluble dans les liquides organiques; il possède une faible odeur poivrée et distille à 64 — 65° sous 23 mm.

[Volhard, *Ann. Chem.*, **242**, 161; E. Fischer et Mouneyrat, *D. chem. G.*, **33**, 2387].

Bromuration en présence de chlorure d'aluminium. Préparation du benzène bromé, C^6H^5Br.

Le benzène bromé peut être préparé avec une égale facilité en bromant le benzène

$$C^6H^6 + Br^2 = C^6H^5Br + HBr$$

soit en présence d'iode ou de chlorure d'aluminium, soit en présence de fer. Ce dernier procédé a toutefois l'inconvénient de

donner naissance à une certaine quantité de p-dibromobenzène.

L'opération sera effectuée dans un ballon bien sec de 300 centimètres cubes environ; on y introduit :

Chlorure d'aluminium.....	0,05 grammes
Benzène séché sur du chlorure de calcium.....	60 —

puis on y fait tomber goutte à goutte

Brome sec.....	35 cc.

au moyen d'un entonnoir à robinet et en agitant constamment la masse. Le ballon sera relié à un réfrigérant ascendant et à un tube absorbeur comme dans la figure 44.

La réaction s'effectue déjà à froid, néanmoins il est nécessaire de l'activer en plongeant de temps en temps le ballon dans de l'eau tiède.

Lorsque tout le brome a été ajouté, et qu'il ne se dégage plus de gaz bromhydrique, on traite la masse par de l'eau chlorhydrique (5 p. 100), dans un décanteur de 1 litre. Le benzène bromé se sépare à la partie inférieure sous la forme d'une huile jaunâtre, qui renferme encore un peu de benzène ainsi que du benzène dibromé. On le décante, on le lave plusieurs fois avec de l'eau, et on le purifie par un entraînement à la vapeur d'eau. Cette dernière opération doit être arrêtée aussitôt que le produit commence à se solidifier dans le réfrigérant (présence de benzène dibromé).

Le produit entraîné est repris par l'éther, et l'extrait éthéré est séché et fractionné. La portion passant entre 145 et 175° rectifiée une seconde fois fournit environ 72 grammes de bromobenzène pur, bouillant vers 152-155°.

En épuisant par l'éther le résidu de l'entraînement à la vapeur, on peut en retirer une certaine quantité de p-dibromobenzène, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool bouillant.

Le benzène bromé constitue un liquide assez dense, à odeur faible, qui bout à 154°,5. [Fittig, *Ann. Chem.*, **121**, 361 ; Schramm, *D. chem. G.*, **18**, 607; Leroy, *Bull. Soc. Chim.*, (2), **48**, 210.]

Bromuration en présence de bromure ferreux.

Préparation du p-dibromobenzène,

Ce composé, qui ne constitue qu'un produit accessoire de la

bromuration du benzène en présence de chlorure d'aluminium, s'obtient au contraire presque exclusivement lorsqu'on effectue la même opération en présence d'une trace de bromure ferreux :

$$C^6H^6 + 2\ Br^2 = C^6H^4Br^2 + 2\ HBr.$$

On se servira pour cette préparation d'un appareil analogue à celui qui est figuré p. 6.

On introduit dans le ballon, qui doit avoir une capacité de 500 cc.,

Benzène sec.....	100 grammes
Bromure ferreux anhydre.....	5 —

puis l'on ajuste le bouchon et on entoure le ballon d'eau froide, de façon à modérer la réaction qui est assez énergique au premier abord. On verse ensuite dans l'entonnoir à robinet

Brome sec.....	135 cc.

et on laisse couler ce dernier goutte à goutte.

Au bout d'un certain temps, le dégagement de gaz bromhydrique se ralentit, et il devient nécessaire de chauffer doucement le ballon au moyen d'un bain-marie. Lorsque tout le brome a été ajouté, on chauffe plus fortement, de façon à porter le benzène à l'ébullition, jusqu'à ce que le dégagement d'acide bromhydrique ait cessé.

On laisse alors refroidir, on transvase la masse dans un ballon à distillation fractionnée relié à un réfrigérant descendant, et on soumet le produit à une première rectification. La portion bouillant au-dessous de 200° est rejetée; elle renferme du benzène, du bromobenzène et une petite quantité de dibromobenzène 1.2. La fraction 215-220° est recueillie séparément; elle se prend par le refroidissement en une masse cristalline qu'il suffit de faire cristalliser une fois dans l'alcool bouillant. On obtient ainsi environ 100 à 105 grammes de para-dibromobenzène pur.

Le p-dibromobenzène se présente sous la forme de prismes clinorhombiques qui fondent à 88°. Il bout sans décomposition vers 220° [Couper, *Ann. Chim. Phys.*, (3), **52**, 312; Jannasch, *D. chem. G.*, **10**, 1355].

Bromuration par l'acide bromhydrique.

A. Préparation du bromure d'éthyle, C^2H^5Br.

Ce corps s'obtient en traitant l'acide sulfovinique par le bromure de potassium :

$$C^2H^5.OSO^2OH + KBr = C^2H^5.OSO^2OK + HBr$$
$$C^2H^5.OSO^2OK + HBr = C^2H^5Br + SO^4KH.$$

Dans un ballon d'un litre on introduit :

Alcool à 95°..... 120 grammes,

et on y ajoute peu à peu :

Acide sulfurique ordinaire.... 240 grammes,

en évitant un échauffement trop notable. On ajoute ensuite :

Eau..... 50 grammes.
Bromure de potassium..... 120 —

ce dernier finement pulvérisé. Pendant cette opération, il est nécessaire de refroidir énergiquement le ballon dans un courant d'eau froide. Ensuite, on adapte un bouchon de caoutchouc portant un tube coudé relié à un refrigérant puissant; l'extrémité inférieure du réfrigérant plonge dans de l'eau contenue dans un flacon entouré d'un mélange réfrigérant (glace pilée 3 p., sel marin 1 p. — ou bien, glace pilée 3 p., chlorure de calcium 1 p.). — On chauffe doucement le ballon au bain de sable; le bromure distille peu à peu et se rassemble sous l'eau. Lorsque la distillation est terminée, on transvase le contenu du récipient dans un entonnoir à décantation et on sépare le bromure d'éthyle qu'on recueille dans un ballon plongé dans le mélange réfrigérant.

On abandonne ensuite le liquide pendant une journée en contact avec du chlorure de calcium fondu . On le rectifie enfin avec une colonne à 12 ou 15 boules, en chauffant le ballon au bain-marie et condensant les vapeurs dans un matras entouré d'un mélange réfrigérant. On recueille la portion bouillant à 38-41°, et on la conserve dans des matras scellés. Pourvu que l'on ait évité minutieusement toute évaporation de bromure, le rendement est de 75 à 80 p. 100.

Le bromure d'éthyle est un liquide incolore, doué d'une odeur éthérée, bouillant à 38°,4. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans les dissolvants organiques (Riebel, *D. chem. G.*, **24**, *Ref.*, 105).

B. Préparation du bromure d'isobutyle, $(CH^3)^2.CH.CH^2Br$.

Le bromure d'isobutyle est préparé en éthérifiant l'alcool isobutylique par l'acide bromhydrique :

$$\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>\!CH - CH^2OH + HBr = \begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>\!CH - CH^2Br + H^2O.$$

Dans un ballon de 500 cc. pouvant être chauffé au moyen d'un bain d'huile on introduit :

Alcool isobutylique..... 110 grammes.

Ce ballon est fermé par un bouchon, percé de trois trous afin de laisser passer : 1° un tube adducteur d'acide bromhydrique; ce tube descend jusqu'au fond du ballon; 2° un thermomètre, dont le réservoir doit plonger dans le liquide; 3° un rectificateur de Vigreux qui est relié d'autre part à un réfrigérant descendant.

Pour préparer l'acide bromhydrique gazeux nécessaire à la réaction, on utilise l'action du brome sur le toluène[1]. Dans un ballon de 500 cc. disposé pour être chauffé au bain d'eau, on introduit :

Toluène sec..... 160 grammes.
Fil de clavecin..... 3 grammes.

Le bouchon qui ferme ce ballon laisse passer un tube à brome et une allonge reliée à un réfrigérant ascendant destiné à condenser le brome entraîné. Le gaz est débarrassé de toute trace de brome par son passage sur une petite colonne de phosphore rouge humecté d'acide phosphorique sirupeux.

L'appareil étant monté, on chauffe le bain d'huile de façon que le thermomètre placé dans le ballon se maintienne entre 95 et 100°. Puis on chauffe le bain d'eau du ballon à toluène vers 50° et on introduit goutte à goutte 43 cmc. de brome sec. On règle la vitesse d'introduction du brome de façon qu'il ne soit pas entraîné en quantité considérable, que la température de l'alcool isobutylique reste dans les limites indiquées et que l'acide bromhydrique soit totalement absorbé. Il faut environ 1 heure et demie pour achever cette introduction. Le brome étant ajouté, on élève la température du bain d'huile de façon à provoquer une distillation lente du bromure d'isobutyle (1 goutte par seconde environ); le thermomètre intérieur indique alors 110° à 115°; à ce moment, une nouvelle portion de 43 cmc. de brome est introduite dans le toluène, toujours goutte à goutte et avec une vitesse telle que cette deuxième portion soit ajoutée en deux heures environ. Pendant cette seconde phase de l'opération, le bromure d'isobutyle continue à distiller et la distillation est presque achevée lorsque tout le brome est employé. On la termine en élevant la température du bain d'huile jusque vers 130°. En même temps, on chauffe le toluène

1. On peut également utiliser l'action du brome sur le naphtalène.

au bain-marie bouillant de façon à dégager tout l'acide bromhydrique.

Le bromure d'isobutyle a été recueilli dans un flacon de 250 centimètres sous une couche d'eau. On le transvase dans un entonnoir à décanter et on le lave trois fois avec 3 ou 4 volumes d'eau chaque fois. La première eau de lavage sera faiblement alcalinisée par du carbonate de potassium de façon à enlever l'acide bromhydrique.

Le bromure lavé sera mis à sécher sur du chlorure de calcium fondu, puis fractionné à l'aide d'un serpentin ou d'un rectificateur de Vigreux. On prendra la portion qui passe de 90 à 92° sous 760 millimètres.

Le rendement est de 161 grammes, soit environ 79 p. 100 du rendement théorique.

Le bromure d'isobutyle est un liquide incolore, mobile, insoluble dans l'eau, bouillant à 90°,5-91° sous 758 millim. 4 [Fournier, *Bull. Soc. Chim.*, (3), **35**, 623].

Bromuration par le tribromure de phosphore. Préparation du bromure de butyle secondaire, $CH^3.CH^2.CHBr.CH^3$.

Pour préparer ce bromure, on fait agir le tribromure de phosphore sur l'alcool butylique à froid, puis on chauffe pour achever la transformation. La réaction ne peut guère être représentée par une équation, car dans la première phase il se fait environ 70 p. 100 de bromure alcoolique, sans qu'on observe de séparation d'acide phosphoreux ni de dégagement d'acide bromhydrique; ces deux phénomènes se produisent seulement lorsqu'on commence à chauffer, et le rendement en bromure s'élève alors à 83 p. 100 de la théorie.

L'opération s'effectuera avec avantage dans l'appareil à agitation mécanique qui est décrit page 13 (fig. 4). Le ballon dans lequel se trouve :

Alcool butylique secondaire... 260 grammes

est entouré d'un mélange réfrigérant. On fait alors couler par le tube à brome

Tribromure de phosphore..... 450 grammes.

en maintenant la température entre 0° et 10°. Après 12 heures de repos à froid, on transvase rapidement la masse dans un ballon sec muni d'un réfrigérant ascendant, et l'on chauffe au

bain-marie pendant une demi-heure, ce qui provoque la formation de 2 couches. Le produit est ensuite traité par l'eau glacée; le bromure est lavé plusieurs fois à la soude diluée et à l'eau, décanté soigneusement, puis séché sur du chlorure de calcium fondu et rectifié au Le Bel ou au Vigreux.

On obtient ainsi, de premier jet, 400 grammes environ de bromure pur bouillant à 90-92°, ainsi qu'un faible résidu de phosphite neutre de butyle.

Le bromure de butyle secondaire constitue un liquide mobile, d'odeur agréable, plus dense que l'eau dans laquelle il est insoluble. Il bout à 91° sous la pression normale [Freundler et Damond, *Bull. Soc. Chim.*, (3), **35**, 110].

Bromuration par le pentabromure de phosphore. Préparation du dibromopentane. 1-5, $CH^2Br.CH^2.CH^2.CH^2.CH^2Br$.

Ce dibromure s'obtient en faisant réagir sur la benzoylpipéridine le perbromure de phosphore et en décomposant par la chaleur le bromure d'imide ainsi formé :

$$CH^2\begin{matrix}<CH^2-CH^2\\CH^2-CH^2>\end{matrix}Az.CO.C^6H^5 + PBr^5 =$$

$$POBr^3 + CH^2\begin{matrix}<CH^2-CH^2\\CH^2-CH^2>\end{matrix}Az-CBr^2-C^6H^5$$

$$= C^6H^5.CAz + CH^2\begin{matrix}<CH^2-CH^2Br\\CH^2-CH^2Br.\end{matrix} + POBr^3$$

Cette préparation est une extension d'une réaction étudiée antérieurement par M. Wallach (*Ann. Chem.*, **184**, 1).

Dans un ballon de 1 000 centimètres cubes, on introduit :

Benzoylpipéridine[1].....	340 grammes
Pentabromure de phosphore...	825 —

On adapte au ballon un bouchon et un tube réfrigérant muni d'un tube à chlorure de calcium, puis on chauffe la masse au bain d'huile vers 150-160° pendant plusieurs heures, jusqu'à liquéfaction complète. On relie alors le ballon à un réfrigérant descendant et on distille dans le vide (25 millim.) au bain d'huile[2], en recueillant le produit dans une fiole à filtration rapide entourée de glace et de sel. On arrête l'opération quand

1. Pour la préparation de la benzoylpipéridine, voy. p. 295.
2. C'est pendant cette distillation que se fait la décomposition du bromure d'imide.

il ne passe plus de liquide, et que le perbromure de phosphore en excès commence à se sublimer dans le réfrigérant.

Le produit ainsi obtenu est constitué par un mélange d'oxybromure de phosphore, de dibromopentane et de benzonitrile.

Pour se débarrasser de ce dernier, on transvase le tout dans un ballon de 2 litres muni d'un réfrigérant ascendant et l'on ajoute en refroidissant énergiquement 350 à 360 grammes d'eau. Dans ces conditions, l'oxybromure de phosphore est détruit, tandis qu'il se forme une solution concentrée d'acide bromhydrique et d'acide phosphorique que recouvre la couche de dibromure et de benzonitrile.

Il suffit alors de chauffer la masse pendant 20 à 24 heures de façon à maintenir une ébullition modérée; le nitrile se saponifie peu à peu en donnant du bromure d'ammonium et de l'acide benzoïque qui cristallise par refroidissement. Il sera bon d'ajouter de temps à autre au liquide bouillant quelques centimètres cubes d'alcool, dans le but de diminuer la formation de produits résineux.

La masse est ensuite épuisée par l'éther et la solution éthérée est lavée à la soude étendue pour enlever l'acide benzoïque, puis débarrassée de l'éther par distillation. Le résidu qui renferme encore une petite quantité de benzonitrile, sera chauffé de nouveau quelques heures avec 200 centimètres cubes d'acide bromhydrique concentré; puis, après un deuxième traitement par l'éther et la soude, le bromure brut sera purifié par un entraînement à la vapeur d'eau. Le produit entraîné sera repris par l'éther, séché sur du chlorure de calcium et rectifié dans le vide après expulsion du solvant. On recueillera la portion passant de 102 à 105° sous 14 millimètres. Rendement, 290 à 300 grammes.

Le dibromopentane constitue un liquide mobile, d'odeur un peu camphrée, plus dense que l'eau. Il bout à 104°-105° sous 12 millimètres, à 111°-112° sous 20 millimètres, à 221° sous 763 millimètres [Hamonet, *Bull. Soc. Chim.*, (3), **33**, 530; von Braun, *D. Chem. G.*, **37**, 3210; **38**, 2339].

CHAPITRE III

IODURATION

GÉNÉRALITÉS. — L'action directe de l'iode sur un composé organique n'aboutit pas à la formation d'un dérivé iodé, car la réaction :

$$RH + I^2 = RI + HI$$

est limitée très vite par la réaction inverse

$$RI + HI = RH + I^2$$

à cause des propriétés réductrices de l'acide iodhydrique. Pour que l'ioduration directe ait lieu, il faut fixer ou détruire ce dernier d'une manière quelconque. Aussi utilise-t-on de préférence pour la préparation des dérivés iodés les agents d'ioduration et les procédés indirects analogues à ceux qui ont été décrits dans les chapitres précédents.

I. **Ioduration directe.** — Pour pouvoir appliquer cette méthode, on peut : 1° faire agir l'iode sur un corps basique, susceptible de fixer l'acide iodhydrique, comme les amines (Ex. : *Iododiméthylaniline*, p. 153); 2° opérer en présence d'un corps basique non substituable comme la pyridine (Ex. : *Acide β-iodocinnamique*, Ortoleva, *Gazz. chim. Ital.* (1), **29**, 503), les oxydes métalliques (plomb, mercure) (Ex. : *Phénol iodé*, Hlasiwetz et Weselsky, *D. Chem. G.*, **2**, 523) et les sels à acides faibles (borax) (Ex. : *Phtaléine tétra-iodée*, A. Classen et W. Löb, *D. Chem. G.*, **28**, 1609); 3° adjoindre au mélange un oxydant, tel que les hypochlorites, l'acide iodique, l'acide sulfurique fumant, qui soit capable de détruire l'acide iodhydrique dès sa formation (Voy. *Anhydride tétra-iodophtalique*, p. 154; *acétone iodée*, Ph. de Clermont et Chautard, *C. R.*, **100**, 745).

L'iode est employé généralement en quantité théorique; le plus souvent on l'utilise en solution dans l'acétone, l'éther, l'alcool, l'acide acétique, le sulfure de carbone ou encore dans l'iodure de potassium. L'excès de réactif pourra être éliminé au moyen d'une solution d'hyposulfite de soude.

La fixation de l'iode sur les composés non saturés se fait assez difficilement; on opérera autant que possible à la lumière (Ex. : *Iodure d'éthylène, Dict. de Wurtz*, t. I, p. 1369).

II. — **L'ioduration en présence d'agents catalytiques** est très rarement appliquée, sauf dans le cas des fixations d'iode où l'on se sert parfois d'iodure ferreux (Ex. : *Acide di-iodocinnamique*, C. Liebermann et H. Sachse, *D. Chem. G.*, **24**, 4113) et dans la préparation des iodures alcooliques qui s'effectue en présence de *phosphore blanc* (Voy. *Iodure d'éthyle*, p. 136) ou de *phosphore rouge* (Voy. *Iodure d'isobutyle*, p. 157).

III. **Agents d'iodu**ration. — Les agents les plus employés sont : le *proto-chlorure d'iode* ICl, qui sert à iodurer les acides gras et qui est employé alors en présence de perchlorure de phosphore (Ex. : *Acide iodo-isovalérique*, Zernof, *Bull. Soc. Chim.*, (3), **26**, 465).

Le chlorure d'iode est également employé pour iodurer les amines aromatiques (Voy. *o-Iodo-p-nitraniline*, p. 158). Le *trichlorure* ICl^3, est utilisé moins fréquemment (Ex. : *Acétone di-iodée*, Völker, *Ann. Chem.*, **192**, 90). L'*iodure de soufre* S^2I^2 a des applications analogues à celles du bromure et du chlorure de soufre (Ex. : *Benzène iodé*, Edinger et Goldberg, *D. Chem. G.*, **33**, 2876). Le *tri-iodure de phosphore* PI^3 sert à peu près exclusivement à la préparation des iodures alcooliques (Ex. : *Iodure d'hexahydrobenzyle*, p. 159). Enfin, les *hypo-iodites*, sont appliqués à l'obtention des phénols iodés (Ex. : *Tri-iodophénol*, Brenans, *Bull. Soc. Chim.*, (3), **25**, 629).

IV. **Procédés indirects.** — La *fixation de l'acide iodhydrique* sur les composés non saturés s'effectue dans les mêmes conditions que celle de l'acide bromhydrique (Ex. : *Acide β-iodobutyrique*, Michael et Freer, *J. prakt. Chem.*, (2), **40**, 95).

Les *dérivés iodés aromatiques* pourront être préparés facilement en partant des diazoïques (Voy. p. 299, 307) ou en faisant agir l'iode sur les dérivés magnésiens des chlorures et bromures correspondants, méthode qui s'applique, d'ailleurs aux dérivés iodés gras (Ex. : *Benzène iodé*, *iodure de propyle*, Bodroux, *C. R.*, **135**, 1350).

Enfin, les doubles décompositions entre les iodures métalliques et les corps chlorés ou bromés ont été appliquées à certaines réactions particulières (Ex. : *Acétal de l'aldéhyde γ-cyanobutyrique*, Wohl, *D. Chem. G.*, **39**, 1952); dans le même ordre d'idées, nous pouvons signaler l'action de l'éthéroiodure de magnésium sur les éthers α-chlorés et α-bromés (Voy. *Iodacétate d'éthyle*, Bodroux, *Bull. Soc. Chim.*, (3), **33**, 831; Bodroux et Taboury, *ibid.*, (4), **1**, 909).

Exemples d'iodu**ration.**

Iodu**ration d'un corps basique.**

Préparation de la p-iododiméthylaniline,

La para-iododiméthylaniline s'obtient par iodu**ration** directe de la diméthylaniline :

$$2(CH^3)^2AzC^6H^5 + 2I = (CH^3)^2Az.C^6H^5,HI + (CH^3)^2AzC^6H^4I.$$

A la solution de :

Iode.....	50	grammes.
dans		
Sulfure de carbone.....	250	—
on ajoute		
Diméthylaniline	50	—

Un échauffement assez faible se manifeste et une masse noire visqueuse se sépare. On laisse en contact pendant 6 heures. La solution sulfocarbonique est alors décantée puis lavée deux ou trois fois à l'eau et, finalement, avec une solution d'hyposulfite de soude qui enlève l'iode resté dissous.

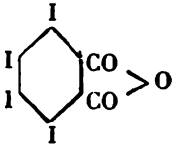
Après décantation et filtration de la liqueur sulfocarbonique, on distille, sans qu'il soit nécessaire de sécher, les trois quarts environ du sulfure de carbone. Le résidu, transvasé dans une capsule plate est abandonné à l'évaporation spontanée.

La diméthylaniline iodée cristallise; on l'essore sur une plaque de Buchner et on la lave avec un peu d'alcool froid. On la purifie par cristallisation dans une petite quantité d'alcool chaud (70° environ). Les cristaux sont essorés et lavés avec un peu d'alcool. Ils fondent à 79°. Le rendement est de 25 grammes.

La p-iododiméthylaniline cristallise en paillettes blanches, nacrées, fusibles à 79°, solubles dans l'alcool chaud, peu solubles dans l'alcool froid.

Elle se colore assez rapidement en violet à l'air. Lorsqu'on la chauffe au-dessus de son point de fusion, elle se transforme brusquement, surtout sous l'influence d'une trace d'iode, en violet pentaméthylé. Cette transformation se fait aussi, partiellement, lorsqu'on maintient quelque temps à l'ébullition la solution alcoolique [Weber, *D. Chem.G.*, **10**, 765].

Ioduration en présence d'acide sulfurique fumant.

Préparation de l'anhydride tétraiodophtalique, 

L'anhydride tétraiodophtalique se prépare en faisant agir l'iode sur l'anhydride phtalique en présence d'anhydride sulfurique; ce dernier oxyde l'acide iodhydrique formé en se transformant en anhydride sulfureux :

$$C^6H^4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}O + 4I + 2SO^3 = C^6I^4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}O + 2SO^3 + 2H^2O.$$

L'opération se fait dans un ballon de 500 centimètres cubes pouvant être chauffé au bain d'huile ou au bain d'air. Ce ballon

qui est fermé incomplètement par un bouchon de liège, sera installé sous une hotte à bon tirage. Un thermomètre est disposé de façon à plonger jusqu'au fond.

On introduit dans le ballon :

Acide sulfurique fumant à 60 p. 100 d'anhydride.....	60 grammes.
Anhydride phtalique pulvérisé.....	10 —

La température est d'abord maintenue vers 100-105°. On ajoute par petites portions.

Iode pulvérisé.....	40 grammes.

Chaque addition détermine un vif dégagement d'acide sulfureux. On n'introduit de nouvelle quantité d'iode que lorsque ce dégagement a pris fin.

Tout l'iode étant ajouté, on élève la température à 175-180° et on l'y maintient jusqu'à ce que le dégagement d'acide sulfureux ait cessé, ce qui demande une heure et demie environ.

On laisse refroidir; la plus grande partie de l'anhydride iodé cristallise. La masse est alors traitée avec précaution par de l'eau froide, ce qui provoque une assez forte élévation de température. On refroidit sous le robinet et, pour enlever l'excès d'iode qui colore la masse en brun, on ajoute du bisulfite de sodium jusqu'à décoloration.

Le précipité est recueilli sur un filtre plat et lavé à l'eau froide de façon à éliminer l'excès d'acide sulfurique. On remarquera que lorsque le lavage commence à être à peu près parfait, le précipité passe facilement au travers du filtre. Cette circonstance empêche qu'on puisse avoir recours à l'essorage.

L'anhydride brut lavé est séché à l'étuve à 110°. Pour le purifier, on le dissout à chaud dans 125 centimètres cubes environ de nitrobenzène, on filtre et on laisse refroidir.

Il se dépose des cristaux jaunes qui, après refroidissement complet, sont essorés et lavés sur la plaque filtrante avec un peu d'acétone. On les sèche sur l'acide sulfurique. Le rendement est de 13,5 grammes.

L'anhydride tétraiodophtalique se présente sous la forme de petites aiguilles jaune vif, fort peu solubles dans les dissolvants organiques, insolubles dans l'eau. Il fond à 324° [Juwalta, D.R.P. 50177, *D. Chem. G.*, **23**, R. 131; Rupp, *D. Chem. G.*, **29**, 1634].

Ioduration en présence de phosphore blanc. Préparation de l'iodure d'éthyle, C^2H^5I.

On préparera ce corps par action de l'iode et du phosphore sur l'alcool :

$$P + 5I + 5\,C^2H^5.OH = 5\,C^2H^5I + PO(OH)^3 + H^2O.$$

L'appareil se compose d'un ballon d'un litre placé sur un support au-dessus d'une toile métallique: il porte un bouchon de liège dans lequel s'engage la partie effilée d'une allonge droite. Cette allonge renferme

Iode..... ..... 800 grammes

mélangé de fragments de verre ou de brique grossièrement concassée; elle est surmontée d'un bon réfrigérant disposé à reflux.

Dans le ballon, on place

Alcool..... 250 grammes.
Phosphore..... 30 —

Les plus grandes précautions doivent être observées dans le maniement du phosphore : on le pèse et on le coupe sous l'eau; on le presse légèrement entre des doubles de papier à filtre et on l'introduit rapidement dans le ballon, *sans jamais le toucher sec* avec les doigts.

On chauffe l'alcool doucement, jusqu'à commencement d'ébullition, puis on met le bec en veilleuse. Les vapeurs d'alcool se condensent dans l'allonge, le liquide qui retombe dans le ballon a dissous un peu d'iode qui réagit. On maintient une très lente ébullition, et on éloignerait immédiatement la flamme si l'on surprenait la moindre tendance à l'emballement. En effet, les vapeurs qui montent étant de plus en plus riches en iodure d'éthyle, dissolvent de plus en plus d'iode, et la réaction tend toujours à s'accélérer.

On pousse l'opération jusqu'à ce que tout l'iode placé dans l'allonge soit dissous, et on continue l'ébullition pendant environ une demi-heure. Au bout de ce temps on renverse le réfrigérant pour distiller et on chauffe le ballon au bain-marie.

L'iodure d'éthyle distille, mélangé à l'excès d'alcool. On recueille le mélange dans l'eau : l'alcool se dissout, l'iodure tombe au fond. On le sépare, on le sèche sur du chlorure de calcium et on le rectifie. Il bout à 72°,5 sous la pression normale. Le rendement est à peu près quantitatif par rapport à l'iode.

On préparera de la même façon l'iodure de méthyle, l'iodure de propyle [Serullas, *Ann. Chim. Phys.* (2), **25**, 323].

Ioduration en présence de phosphore rouge. Préparation de l'iodure d'isobutyle, $(CH^3)^2.CH.CH^2I$.

L'action de l'iode sur les alcools en présence de phosphore rouge n'est pas élucidée; en tous cas, l'on ne peut guère admettre la formation unique d'iodure de phosphore, car le phosphore rouge reste en grande partie inaltéré; et de plus, il se fait de l'eau dans la réaction.

Dans un ballon de 500 cc. muni d'un bouchon et d'un tube réfrigérant, on introduit :

Alcool isobutylique.....	80 grammes.
Phosphore rouge lavé et séché [1]	10 —

Le ballon étant entouré d'eau froide, on introduit par petites portions.

Iode pulvérisé.....	100 grammes.

L'opération doit durer environ 1 heure à 1 heure et demie; on laisse ensuite reposer 12 heures à froid, puis on adapte un réfrigérant ascendant et l'on chauffe au bain d'huile à 130-140° pendant 4 heures. Le réfrigérant est ensuite renversé, et l'iodure est distillé avec l'excès d'alcool (le bain ne devra pas être chauffé au delà de 150°).

Le mélange d'iodure et d'alcool est alors transvasé dans un entonnoir à décantation, lavé ou deux trois fois avec son volume d'eau, puis avec de la soude diluée jusqu'à décoloration et de nouveau avec de l'eau; après avoir décanté soigneusement, on sèche l'iodure sur du chlorure de calcium et on le rectifie en recueillant la portion bouillant à 118-121° sous 767 mm. Rendement 120 à 125 gr. [2].

L'iodure d'isobutyle se présente sous la forme d'un liquide dense, mobile, très réfringent et insoluble dans l'eau. Il bout à 120°. Comme tous les iodures, il se colore assez rapidement en brun, surtout à la lumière. On pourra le décolorer par agitation avec un globule de mercure.

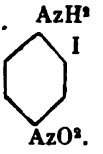
Remarque. — Le mode opératoire décrit plus haut peut être modifié avantageusement dans les cas des alcools supérieurs qui réagissent plus lentement sur l'iode. On pourra, en effet, chauffer l'alcool et le phosphore au bain-marie, dans un ballon muni d'un réfrigérant, et projeter l'iode non pulvérisé par

1. Voy. la note p. 143.
2. Le principe de cette méthode a été indiqué par Boutlerow, [*D. Chem. G.*, **6**, 561].

portions de 25 à 50 grammes, en attendant pour faire une nouvelle addition que l'effervescence provoquée par la précédente ait cessé. On arrêtera l'introduction de l'iode aussitôt qu'il se dégagera abondamment de l'acide iodhydrique, puis on chauffera encore quelque temps et on distillera l'iodure formé au bain d'huile, en opérant au besoin sous pression réduite [Locquin, *communication particulière*].

Ioduration par le protochlorure d'iode.

Préparation de l'o-iodo-p-nitraniline,



Ce composé s'obtient facilement en faisant agir le chlorure d'iode sur une solution acétique de p-nitraniline :

$$C^6H^4\begin{cases}AzH^2\\AzO^2\end{cases} + ICl = C^6H^3I\begin{cases}AzH^2\\AzO^2\end{cases} + HCl.$$

A une dissolution de :

	p-Nitraniline.....	10 grammes
dans	Acide acétique.....	250 —

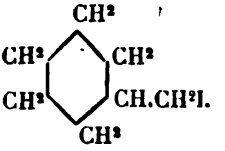
On ajoute peu à peu, en agitant et en maintenant la température entre 18 et 20°, un mélange de

Protochlorure d'iode rectifié..	12 grammes.
Acide acétique.....	25 —

Puis on abandonne la masse à elle-même pendant 5 à 6 heures. La liqueur brune est alors versée dans 1 000 cc. d'eau bouillante et le tout est encore chauffé à l'ébullition pendant une demi-heure. Dans ces conditions, il se dépose une petite quantité de di-iodo-2-6-p-nitraniline (paillettes jaune d'or, fusibles à 243°). La liqueur, qui est filtrée sur un entonnoir à filtration chaude, abandonne par refroidissement des cristaux jaune pâle d'iodo-p-nitraniline parfaitement pure. Après 12 heures, on essore, on lave à l'eau et on sèche à 80°. Rendement 18 grammes.

L'iodo-p-nitraniline cristallise en petites paillettes fusibles à 105°, solubles dans l'acide acétique bouillant, presque insolubles dans l'eau [Willgerodt, *D. Chem. G.*, **34**, 3 344].

Ioduration par le tri-iodure de phosphore.

Préparation de l'iodure d'hexahydrobenzyle, 

Pour obtenir ce composé on fera réagir le tri-iodure de phosphore sur l'alcool hexahydrobenzylique :

$$3C^6H^{11}.CH^2OH + PI^3 = P(OH)^3 + 3C^6H^{11}.CH^2I.$$

Il se fait en même temps une certaine quantité de phosphite d'hexahydrobenzyle.

La préparation du tri-iodure de phosphore nécessite quelques précautions. On l'effectuera dans un ballon de 1 000 cc. bien desséché et fermé par un bouchon à trois trous. Ce bouchon sera traversé par la tige d'un tube à brome et par deux tubes coudés dont l'un est relié à un générateur de gaz carbonique sec, et l'autre à un réfrigérant descendant. On commence par remplir tout l'appareil d'acide carbonique, puis on introduit dans le ballon, en observant les précautions décrites à la page 156.

Sulfure de carbone sec..... 350 grammes.
Phosphore blanc sec..... 14 —

Aussitôt que le phosphore reste dissous, on ajoute d'un seul coup

Iode..... 170 grammes

puis on agite de façon à accélérer la dissolution de l'iode. La combinaison se fait sans grand échauffement.

On distille alors le sulfure de carbone au bain-marie en faisant passer le courant gazeux jusqu'à expulsion totale du solvant[1]. Après refroidissement le tri-iodure cristallise en grands prismes bruns. On introduit alors en trois ou quatre fois

Alcool hexahydrobenzylique[2]. 140 grammes.

et on laisse la réaction s'effectuer en agitant fréquemment et énergiquement le ballon. Au bout de 48 heures, la transformation est presque complète. On l'achèvera en chauffant doucement au bain-marie pendant 1 heure environ. Le contenu du

1. S'il restait du sulfure de carbone, ce dernier réagirait sur l'iodure lors des lavages à la soude en donnant un xanthogénate.
2. Voy. sa préparation, p. 318.

ballon est alors constitué par une couche sirupeuse blanchâtre d'acide phosphoreux que rencouvre un liquide brunâtre assez mobile, l'iodure d'hexahydrobenzyle. On traite la masse par l'eau, on épuise par l'éther, on lave l'extrait éthéré à la soude diluée puis à l'eau, ou décante, on sèche sur du chlorure de calcium et on rectifie l'iodure dans le vide après avoir chassé l'éther.

On obtient ainsi 215 grammes de produit bouillant à 97°-99° sous 19 mm., soit un rendement de plus de 76 p. 100.

L'iodure d'hexahydrobenzyle se présente sous la forme d'un liquide assez dense, qui s'altère assez rapidement en se colorant et en devenant acide [Freundler, *Bull. Soc. Chim.*, (3), **35**, 549].

CHAPITRE IV

NITRATION

GÉNÉRALITÉS — La nitration est l'opération qui consiste à introduire un ou plusieurs groupements nitrés dans une molécule organique.

Cette introduction peut être effectuée par voie directe ou indirecte.

I. Sous le nom de **nitration directe** on comprend exclusivement la substitution de l'hydrogène par le radical AzO^2, c'est-à-dire l'action sur le composé organique, de l'acide nitrique ou de ses dérivés :

$$RH + AzO^3H = H^2O + RAzO^2.$$

L'acide nitrique lui-même peut être employé à différents états; sa puissance de nitration est à peu près proportionnelle à sa concentration.

L'*acide ordinaire* (d = 1,33) est peu actif; on l'utilise pour nitrer à froid des molécules facilement substituables (Voy. *Nitrophénols*, p. 162); l'*acide fumant* (d = 1, 5), qui renferme de 93 à 95 p. 100 d'acide réel est d'un usage plus fréquent. Il sert à mononitrer certains composés gras (Ex. : *Ether nitromalonique*, Wahl, *Bull. Soc. Chim.*, (3), **25**, 926), ainsi qu'un grand nombre de dérivés aromatiques (Voy. *p-Chloronitrobenzène*, p. 164); enfin l'*acide réel* ou *acide de Franchimont* (d = 1,53), est employé dans des cas particuliers, notamment pour la nitration des amides et des dérivés de l'urée (Ex. : *Nitro-hydantoïne*, Franchimont, *R. Tr. Ch., Pays-Bas*, **7**, 12).

La quantité d'acide sera déterminée empiriquement; on en emploiera en général quatre à cinq fois le poids de la substance à nitrer, et celle-ci sera introduite par petites portions dans le réactif, à une température comprise entre 0° et 5°.

L'acide nitrique fumant renferme presque toujours des vapeurs nitreuses; pour l'en débarrasser, on l'additionnera d'un peu d'urée (6 gr. au litre); ou bien on le distillera dans le vide en présence d'acide sulfurique.

L'acide nitrique peut-être employé en présence de divers solvants: l'*acide acétique*, qui a pour effet de modérer la réaction (Ex. : Nitration de *l'acénaphtène*, Quincke, *D. Chem. G.*, **21**, 1455); l'*anhydride acétique* qui agit en même temps comme déshydratant et empêche toute oxydation (Voy. *Éther nitropyromucique*, p. 165); enfin l'*acide sulfurique concentré* qui accroît au contraire la puissance de nitration de l'acide azotique, et qui permet de réduire la proportion de ce dernier tout en maintenant sa concentration (Ex. : *m-Nitro-acétophénone*, Rupe, Braun et v. Zembruski, *D. Chem. G.*, **34**, 3 522). Ce mode opératoire est appliqué

aussi à la préparation des *dérivés polynitrés* (Voy. *m-Dinitrobenzène*, p. 167), ainsi qu'à la nitration des amines (Ex. : *Nitro-p-toluidines*, Nölting et Collin, *D. Chem. G.*, **17**, 263).

La nitration peut, dans certains cas, être effectuée au moyen du nitrate de potassium et de l'acide sulfurique (Voy. *Acides nitrobenzoïques*, p. 168).

Les principales applications de la nitration directe se rencontrent dans la série aromatique, et les divers états de l'acide nitrique peuvent être employés quels que soient les groupements fonctionnels fixés sur le noyau, pourvu que ceux-ci soient protégés le cas échéant par l'un des procédés mentionnés à propos de la chloruration (p. 124, 128), ou par salification en présence d'un excès d'acide sulfurique concentré, dans le cas d'une amine. Aucune règle absolue ne peut être établie quant à la position que prennent le ou les groupements nitrés dans la molécule; toutefois, si celle-ci renferme déjà un seul des radicaux AzO^2, CO^2H, SO^3H, $CO.CH^3$, CHO et CAz, la substitution s'effectue *principalement* en position *méta*; dans presque tous les autres cas, elle a lieu *principalement* en position *para* ou *ortho* [1]. La première de ces règles ne s'applique plus du tout dans le cas d'une substitution ternaire; ainsi la nitration de *l'acide chloro-3-benzoïque* fournit surtout du dérivé *nitré-6*.

II. **Méthodes indirectes.** — Parmi celles-ci, nous mentionnerons uniquement la *double décomposition des nitrites métalliques* et des *dérivés halogénés gras* :

$$AzO^2Ag + RI = R.AzO^2 + AgI$$

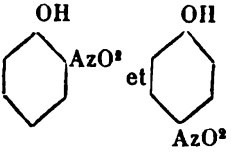
qui permet de préparer facilement les carbures nitrés (Ex. : *Nitroéthane*, V. Meyer et O. Stüber, *D. Chem. G.*, **5**, 400). Une variante de cette méthode consiste à remplacer les iodures alcooliques par les sels d'acides gras halogénés :

$$CH^2Cl.CO^2K + AzO^2K + H^2O = CO^3KH + KCl + CH^3.AzO^2.$$

(Ex. : *Nitro-éthane*, Auger, *Bull. Soc. Chim.*, (3), **23**, 334).

Exemples de nitration

Nitration par l'acide azotique dilué.

Préparation des ortho- et paranitrophénols, 

Les deux nitrophénols 1.2 et 1.4 prennent naissance simultanément dans l'action de l'acide azotique dilué sur le phénol :

$$C^6H^5.OH + AzO^3H = C^6H^4 \begin{matrix} OH \\ AzO^2 \end{matrix} + H^2O.$$

1. Il se forme presque toujours des *quantités inégales* des deux isomères, le *dérivé para* étant prépondérant, surtout à basse température.

On introduit dans un ballon de 1 litre un mélange bien refroidi de

Acide azotique (d = 1,34).....	150 grammes
Eau.....	450 —

puis l'on ajoute peu à peu et en agitant énergiquement

Phénol fondu.....	80 grammes.

La masse est ensuite abandonnée à elle-même pendant une nuit. Cette opération s'effectuera facilement en adoptant le dispositif suivant : le ballon renfermant l'acide est fermé par un bouchon percé de quatre trous par lesquels passent : 1° un thermomètre, 2° la tige d'un entonnoir à brome, 3° un tube vertical plongeant au fond du liquide, 4° un tube coudé relié à une trompe aspirante. Le phénol est additionné d'une trace d'eau, de façon à rester liquide. On le laisse couler goutte à goutte au moyen de l'entonnoir à robinet, en maintenant la température du ballon entre 20 et 30°. Pendant ce temps, on agitera le liquide par un fort courant d'air, de façon à émulsionner continuellement le phénol qui tendrait à occuper le fond. Le courant d'air doit être continué pendant deux heures après que tout le phénol a été ajouté.

On obtient ainsi une masse pâteuse cristalline, qu'on lave 2 ou 3 fois avec de l'eau dans le même ballon, sans la transvaser.

Ce produit brut est constitué par des poids égaux d'ortho- et de para-nitrophénol. On séparera les deux isomères en se basant sur la propriété que possède le dérivé ortho d'être entraîné facilement par un courant de vapeur, tandis que le dérivé para l'est très difficilement.

On soumet donc le mélange des phénols nitrés à un entraînement à la vapeur, que l'on poursuit jusqu'à ce que le liquide qui distille soit incolore et inodore.

L'ortho-nitrophénol se sépare complètement de l'eau et cristallise en petites aiguilles jaunes qu'on purifie par des cristallisations dans l'alcool dilué bouillant.

Pour extraire le para-nitrophénol du résidu, on traite ce dernier par la quantité de lessive de soude diluée, chaude, suffisante pour tout dissoudre et on laisse cristaliser. Le *p-nitrophénate de sodium* qui se dépose est purifié par une cristallisation dans l'eau bouillante, avec addition de noir animal s'il y a lieu.

On le décompose ensuite à chaud par l'acide chlorhydrique.

On obtient par ce procédé environ 40 gr. d'ortho-nitrophénol et 50 gr. de l'isomère para.

L'o-nitrophénol cristallise en aiguilles jaunes fusibles à 45°.

Il bout à 214° et se dissout facilement dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther.

Le p-nitrophénol se présente sous la forme de prismes blancs, clinorhombiques, fusibles à 115°. Il est assez soluble dans l'alcool et dans l'eau [Hofmann, *Ann. Chem.*, **103**, 347 ; Neumann, *D. chem. G.*, **18**, 3320 ; Kollrepp, *Ann. Chem.*, **234**, 2].

Nitration par l'acide nitrique fumant.

Préparation du para-chloronitrobenzène,

Ce composé s'obtient en même temps qu'une petite quantité du dérivé ortho lorsqu'on fait agir l'acide azotique fumant sur le benzène chloré :

$$C^6H^5Cl + AzO^3H = C^6H^4\begin{matrix}Cl\\AzO^2\end{matrix} + H^2O.$$

On introduit dans l'appareil à agitation mécanique (fig. 4, p. 13),

Acide nitrique fumant (d = 1,48 à 1,49) 250 grammes.

puis on fait couler goutte à goutte par le tube à brome :

Benzène chloré sec..... 50 grammes.

La température doit être maintenue entre 0° et 5°. Le benzène chloré se dissout presque instantanément avec production locale d'une coloration brune qui disparaît par agitation. L'opération étant terminée, on laisse reposer une heure à la température ordinaire, puis on verse le contenu du ballon dans un litre d'eau glacée en divisant le précipité solide par une agitation énergique. Le benzène chloronitré se sépare sous la forme de paillettes blanchâtres qu'on essore et qu'on lave à l'eau froide jusqu'à disparition de la réaction acide. L'essorage étant complet, on sèche le produit à l'air et on le purifie par deux ou trois cristallisations dans l'alcool bouillant. Les dernières eaux-mères renferment une petite quantité de l'isomère ortho. Rendement 50 à 55 grammes.

Le p-chloronitrobenzène se présente sous la forme de lamelles ou d'aiguilles prismatiques fusibles à 84-85°. Il est peu soluble dans l'alcool froid, presque insoluble dans l'eau, et possède une odeur faiblement aromatique [Riche, *C. R.*, **53**, 587].

Nitration en présence d'anhydride acétique.

Préparation du nitropyromucate d'éthyle, $C^4H^3O\begin{cases}AzO^2\\CO^2C^2H^5\end{cases}$.

La nitration du pyromucate d'éthyle, en présence d'anhydride acétique, donne naissance à un dérivé nitré liquide formé par ouverture du noyau furfuranique. Pour transformer ce dérivé nitré en nitropyromucate, il faut le traiter par la pyridine :

$$\begin{matrix}CH=C-CO^2C^2H^5\\ \quad|\quad\quad O\\ CH=CH\end{matrix} + AzO^3H + \begin{matrix}CH^3-CO\\ CH^3-CO\end{matrix}O =$$

$$AzO^2-\begin{matrix}C=C\begin{cases}CO^2C^2H^5\\OH\end{cases}\\ |\\ CH=CH-O-CO-CH^3\end{matrix} + CH^3CO^2H$$

$$AzO^2-\begin{matrix}C=C\begin{cases}CO^2C^2H^5\\OH\end{cases}\\ |\\ CH=CH-O-COCH^3\end{matrix} + C^5H^5Az = C^5H^5Az.CH^3CO^2H +$$

$$AzO^2-\begin{matrix}C=C-CO^2C^2H^5\\ |\quad\quad O\\ CH=CH\end{matrix}$$

Dans l'appareil à agitation (p. 13) on mélange en refroidissant à — 5°,

Acide nitrique ($d = 1{,}51$).....	125 grammes.
Anhydride acétique.....	200 —

en faisant tomber goutte à goutte l'acide dans l'anhydride.

On a, d'autre part, préparé une solution de

Pyromucate d'éthyle.....	50 grammes.

dans

Anhydride acétique.....	75 —

On fait tomber goutte à goutte cette solution dans le mélange nitrant, en agitant constamment et en ayant soin que la température ne s'élève pas au-dessus de — 5°. Ceci terminé, on verse le liquide sur 1 kilogr. de glace pilée.

Le dérivé nitré intermédiaire se précipite immédiatement sous la forme d'une huile jaune, dense, dont le poids, brut, est d'environ 80 grammes et qui peut être décantée et transformée sans autre purification en nitropyromucate. La liqueur aqueuse contient encore une vingtaine de grammes de ce dérivé nitré liquide; on les extrait à l'éther et on les retrouve par distillation de la solution éthérée, préalablement séchée sur du sulfate de sodium.

Le dérivé nitré liquide est additionné de son volume environ de pyridine. Au bout de quelques minutes, la liqueur s'échauffe spontanément et brunit. On la verse alors dans l'eau froide; le nitropyromucate d'éthyle se sépare immédiatement en paillettes cristallines agglomérées sous forme de grumeaux. On l'essore sur une plaque de Buchner et on le lave à fond à l'eau froide.

Pour le purifier, on le soumet à deux cristallisations successives dans l'alcool, en ayant soin, la première fois, de décolorer la solution bouillante par du noir animal.

Le rendement en produit pur est de 65 p. 100 du rendement théorique. Le nitropyromucate d'éthyle cristallise en larges tables d'un blanc jaunâtre, fusibles à 101°; solubles dans l'alcool bouillant, peu solubles dans l'alcool froid, peu solubles dans l'éther et dans le benzène, très peu solubles dans l'eau bouillante. [Marquis, *Ann. Ph. Ch.*, (8), **4**, 255].

Nitration par le mélange sulfonitrique.

A. Préparation du nitro-benzène, $C^6H^5AzO^2$.

Le nitrobenzène s'obtient dans les laboratoires en traitant le benzène, à froid, par un mélange d'acide sulfurique et d'acide azotique :

$$C^6H^6 + AzO^3H = C^6H^5.AzO^2 + H^2O.$$

On préparera au préalable une certaine quantité d'acide azotique ayant une densité de 1,386 et d'acide sulfurique concentré d'une densité de 1,80; cette opération doit être faite avec le plus grand soin, car la concentration des acides influe énormément sur le rendement.

On introduira ensuite dans un ballon de 500 cc. :

Acide nitrique (1,386).....	110 grammes
Acide sulfurique (1,800).....	100 —

et, lorsque le mélange sera bien refroidi, on ajoutera peu à peu

Benzène pur et sec.....	80 grammes,

en ayant soin d'aller très lentement, de refroidir constamment le ballon dans de l'eau froide, et d'agiter énergiquement.

Cette agitation est absolument nécessaire pour la nitration. Il faut faciliter la combinaison du carbure et de l'acide sitôt que le mélange est opéré. Sinon, on peut avoir en présence du mélange acide une grande quantité de carbure libre; alors la réaction part tout d'un coup, et on se trouve impuissant à la modérer. il y a oxydation, dégagement de vapeurs nitreuses,

quelquefois inflammation; en tout cas l'opération est manquée.

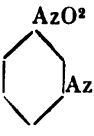
Lorsque tout le benzène a été ajouté, on adapte au ballon un bouchon muni d'un réfrigérant ascendant, et l'on chauffe au bain-marie pendant une demi-heure environ. Ceci fait, on verse la masse dans un litre d'eau, et on la lave plusieurs fois dans un décanteur, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus trace d'acidité. Si l'opération a réussi, le produit doit avoir une couleur ambrée, et se déposer rapidement à la partie inférieure du récipient. Quand le benzène a été ajouté trop rapidement, l'excès monte à la surface; si l'on n'a pas refroidi suffisamment, le nitrobenzène est brun foncé et possède une odeur désagréable, due à des produits polynitrés.

Dans ce dernier cas, on soumettra le produit à une première purification en l'entraînant par un courant de vapeur, jusqu'à ce qu'il ne passe plus de gouttelettes huileuses. Le mono-nitrobenzène seul est entraîné.

On sépare ensuite autant que possible le nitrobenzène de l'eau par décantation, et on le sèche en le chauffant au bain-marie pendant quelques minutes avec des fragments de chlorure de calcium fondu.

On décante ensuite le liquide clair et on le distille à feu nu, en condensant les vapeurs au moyen d'un long tube mince et en recueillant ce qui passe entre 200 et 210°. Une deuxième rectification fournit du nitrobenzène presque pur, bouillant vers 205-208°. Rendement maximum, 85 pour 100 de la théorie.

Le nitrobenzène constitue un liquide jaunâtre, doué d'une odeur d'amandes amères, qui bout à 208° et qui est peu soluble dans l'eau. Il cristallise dans un mélange réfrigérant et fond alors à + 4°. Ses vapeurs sont toxiques lorsqu'on les respire en grande quantité. [Mitscherlich, *Ann. Chem.*, **9**, 47; **12**, 305; L. Meyer, *D. chem. G.*, **22**, 18].

B. Préparation du méta-dinitrobenzène, 

L'action du mélange nitrant sur le nitrobenzène donne naissance principalement au m-dinitrobenzène.

$$C^6H^5.AzO^2 + AzO^3H = C^6H^4(AzO^2)^2 + H^2O.$$

Il se forme également de petites quantités des isomères ortho

et para, mais jamais de dérivés trinitrés. Ceux-ci ne se forment guère que dans le cas des homologues supérieurs du benzène (xylène, mésitylène, pseudocumène, etc.).

On emploiera :

Nitrobenzène.....	20	grammes
Acide azotique (d. = 1,471).....	27	—
Acide sulfurique (d. = 1,842)....	42	—

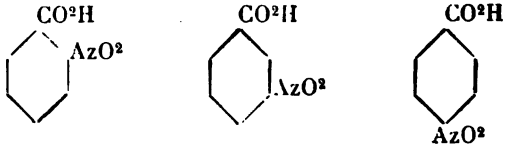
L'acide sulfurique et l'acide azotique, de densités convenables, seront préparés en mélangeant graduellement les quantités voulues d'acides ordinaires et d'acide sulfurique ou azotique fumants.

Les acides ainsi préparés sont mélangés dans les proportions indiquées et introduits dans un ballon de 250 cc.; on ajoute ensuite, sans refroidir, le nitrobenzène, et on chauffe le tout au bain-marie pendant une heure environ, en agitant de temps en temps. On laisse alors refroidir, et l'on jette le produit dans un excès d'eau froide.

Le précipité est essoré à la trompe, lavé à l'eau et recristallisé dans environ 200 cc. d'alcool bouillant. Par refroidissement, on obtient le m-dinitrobenzène à peu près pur, sous la forme d'aiguilles jaunâtres, fusibles à 90°. Les isomères restent totalement dans les eaux mères alcooliques. Rendement, 85 pour 100.

Le m-dinitrobenzène bout à 302°; il cristallise en aiguilles jaunâtres inodores, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool froid. Il ne doit pas être coloré en rouge par la potasse (présence de dérivés thiophéniques) [Deville, *Ann. Chim. Phys.*, (3), **3**, 187; Beilstein et Kourbatoff, *Ann. Chem.*, **176**, 43].

Nitration par l'azotate de potassium et l'acide sulfurique. Préparation des acides ortho-, méta- et paranitrobenzoïques.



Les trois acides nitro-benzoïques prennent naissance lorsqu'on traite l'acide benzoïque par le mélange nitrant :

$$C^6H^5.CO^2H + AzO^3H = C^6H^4 \begin{matrix} CO^2H \\ AzO^2 \end{matrix} + H^2O$$

On pulvérise et on mélange intimement

Acide benzoïque..... 200 grammes

avec

Nitrate de potassium..... 400 grammes

et l'on introduit cette matière dans une capsule en porcelaine assez épaisse. On verse ensuite peu à peu sur le mélange

Acide sulfurique à 100 p. 100... 600 grammes,

en ayant soin de remuer vivement. La réaction s'effectue avec une grande énergie, et est accompagnée d'un vif dégagement de vapeurs nitreuses. On termine la nitration en chauffant doucement la capsule au bain de sable, jusqu'à ce que le mélange des acides nitro-benzoïques soit fondu et vienne surnager sous la forme d'une couche huileuse. On laisse alors refroidir la masse, qui se solidifie bientôt, et qu'on peut facilement séparer du bisulfate de potassium formé.

Le produit brut ainsi obtenu est constitué principalement par de l'acide méta (60 p. 100), et par de l'acide ortho (15-20 p. 100). L'acide para ne s'y trouve qu'en très faible quantité (1 à 2 p. 100).

Pour séparer les trois isomères, on dissout le tout dans environ 5 litres d'eau bouillante, on neutralise exactement par une solution chaude de baryte renfermant environ 250 grammes d'hydrate cristallisé pour 1 litre d'eau, puis on laisse refroidir. La majeure partie du sel de l'acide méta se dépose par refroidissement, sous la forme de paillettes jaunâtres. On essore le précipité, on le lave avec un peu d'eau froide, et on le décompose par la quantité équivalente de sulfate de soude (un léger excès). La liqueur filtrée est évaporée, puis sursaturée par l'acide chlorhydrique. L'acide m-nitro-benzoïque se précipite alors presque pur; on n'a plus qu'à l'essorer, à le laver avec un peu d'eau froide et à le sécher à 100°.

Les eaux mères du m-nitro-benzoate de baryum sont ensuite évaporées à siccité au bain-marie, et le résidu est épuisé à deux ou trois reprises par une petite quantité d'eau froide. De cette façon, on dissout le sel de l'acide o-nitro-benzoïque, tandis que les isomères restent insolubles. L'extrait aqueux est décomposé par l'acide chlorhydrique, et l'acide o-nitro-benzoïque est purifié par des cristallisations dans l'eau.

Le résidu renferme encore un mélange de méta- et de para-nitro-benzoate de baryum qu'on peut à la rigueur séparer par des cristallisations fractionnées dans l'eau bouillante (le dérivé

para est moins soluble); mais il est plus commode de préparer l'acide p-nitro-benzoïque par oxydation du p-nitrotoluène.

L'acide o-nitro-benzoïque cristallise en prismes tricliniques, fusibles à 147°; son sel de baryum est assez soluble dans l'eau.

L'acide méta se présente sous la forme d'aiguilles clinorhombiques fusibles à 141-142°. Son sel de baryum est peu soluble dans l'eau froide.

L'acide para cristallise en paillettes jaunâtres, fusibles à 240°. Il est extrêmement peu soluble dans l'eau, même à chaud [Mulder, *Ann. Chem.*, **34**, 297; Griess, *D. chem. G.*, **8**, 526; **10**, 1870; L. Liebermann, *ibid.*, **10**, 862].

CHAPITRE V

NITROSATION

GÉNÉRALITÉS. — La nitrosation, c'est-à-dire le remplacement direct de l'hydrogène par le radical AzO, ne peut être effectuée directement que dans le cas particulier où l'hydrogène est facilement substituable. Dans les autres cas, on aura recours à des méthodes entièrement différentes, comme l'oxydation des hydroxylamines, par exemple (Voy. *Nitrosobenzène*, p. 233).

Parmi les corps susceptibles d'être nitrosés directement, nous mentionnerons les phénols, les amines aromatiques tertiaires mixtes non substituées en position para, les amines secondaires qui fournissent des nitrosamines du type RR'Az.AzO, et enfin certains composés gras ou aromatiques renfermant un radical CH^2 voisin d'un groupement CO, CO^2H, CAz ou d'une double liaison; on admet toutefois, dans ce dernier cas, la formation d'un *dérivé isonitrosé* du type $>C=Az.OH$.

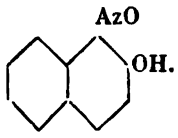
Les agents de nitrosation les plus employés sont : les *azotites alcalins* ou *alcalino-terreux* et spécialement l'*azotite de sodium*, réagissant en milieu neutre ou en présence d'un acide minéral dilué ou de l'acide acétique, qui servent à nitroser les phénols (Voy. *Nitroso-β-naphtol*, p. 172), les amines tertiaires (Voy. p-*Nitrosométhyléthylaniline*, p. 173 et *Nitrosodiméthylaniline*, Würster, *D. Chem. G.*, **12**, 523) et les amines secondaires (Voy. *Nitrosodiphénylamine*, p. 174 et *Nitrosométhylamylamine*, p. 286); les *nitrites alcooliques* (nitrites de méthyle, d'amyle, d'éthyle) utilisés soit en présence d'alcool chlorhydrique, soit en présence d'éthylate de sodium, et *le chlorure* ou *le sulfate de nitrosyle*, employés en solution sulfurique ou formique pour préparer les dérivés isonitrosés mentionnés plus haut (Ex. : *Isonitroso-acétone*, Claisen, *D. Chem. G.*, **20**, 252; voy. aussi *Éther isonitroso-isobutylacétylacétique*, p. 175).

Ces divers réactifs seront employés en léger excès de façon à compenser les pertes résultant de la décomposition de l'acide azoteux libéré.

Exemples de nitrosation.

Nitrosation par l'azotite de sodium.

A. Préparation du nitroso-β-naphtol,



Ce composé s'obtient en faisant réagir le nitrite de sodium sur le β-naphtol en présence de chlorure de zinc :

$$C^{10}H^{7}.OH + AzO^{2}Na = C^{10}H^{6}\begin{matrix}ONa\\AzO\end{matrix} + H^{2}O.$$

On introduit dans un ballon de 1 litre, muni d'un réfrigérant ascendant, une solution de

β-Naphtol..... 45 grammes.

dans

Alcool..... 300 grammes,

puis on ajoute

Chlorure de zinc fondu..... 35 grammes

et l'on chauffe le tout au bain-marie.

Lorsque la liqueur est en pleine ébullition, on y verse par l'extrémité supérieure du réfrigérant une solution de

Nitrite de sodium..... 25 grammes

dans

Eau..... 25 cc.

et l'on continue à chauffer pendant une heure environ.

Le *sel de zinc* du nitrosonaphtol se dépose bientôt sous la forme d'une poudre rouge, dont la quantité n'augmente plus au bout d'une heure environ.

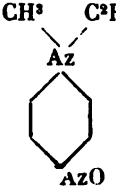
On laisse alors refroidir et l'on abandonne la masse à elle-même pendant une nuit. Le précipité est ensuite essoré, lavé avec un peu d'alcool, puis chauffé avec une lessive de soude diluée (45 gr. de soude dans 500 cc. d'eau). Le sel de zinc se transforme peu à peu en *sel de sodium*, qui se dépose sous la forme d'une poudre cristalline verte qu'on essore, qu'on lave avec un peu d'eau et qu'on sèche sur une assiette poreuse.

Le sel soude ainsi obtenu est pulvérisé finement, puis additionné peu à peu de 300 centimètres cubes environ d'acide chlorhydrique à 20 p. 100 en présence de quelques morceaux de

glace. Après avoir malaxé fortement la masse, on essore, on lave avec un peu d'eau, on sèche dans le vide et on fait cristalliser le dérivé nitrosé dans 4 à 5 parties d'alcool bouillant. Rendement en produit recristallisé, 85 p. 100.

Le nitroso-β-naphtol se présente sous la forme de paillettes rouge-brunâtre, fusibles à 109-110°; il est peu soluble dans l'eau et l'alcool froid, et forme des sels de fer et de cobalt très colorés et presque insolubles [Henriques et Ilinski, *D. Chem. G.*, **18**, 705].

B. Préparation de la p-nitrosométhyléthylaniline,



Ce composé se forme lorsqu'on fait agir le nitrite de sodium sur une solution chlorhydrique de méthyléthylaniline [1] :

$$C^6H^5.Az<\begin{matrix}CH^3\\C^2H^5\end{matrix} + AzO^2Na + 2HCl =$$

$$AzO.C^6H^4Az<\begin{matrix}CH^3\\C^2H^5\end{matrix},HCl + NaCl + H^2O.$$

On prépare une dissolution de

Méthyléthylaniline..... 80 grammes

dans

Acide chlorhydrique à 20 p. 100. 600 grammes,

et l'on introduit la liqueur dans une conserve de 1 litre qu'on place dans une terrine remplie d'un mélange de glace et de sel, de façon à maintenir la masse à une température comprise entre + 5° et 0°. On ajoute ensuite, par petites portions, une dissolution de

Nitrite de sodium..... 52 grammes,

dans son poids d'eau, en prenant toutes les précautions qui sont mentionnées à propos de la diazotation de la p-toluidine (voy. p. 303). Le chlorhydrate de nitrosométhyléthylaniline se sépare bientôt sous la forme de flocons rougeâtres. Lorsque

1. Voy. la préparation de ce composé, p. 289.

tout le nitrite a été ajouté, on laisse reposer pendant quelques heures en maintenant la température voisine de 0°, on essore le précipité et on le lave avec un peu d'alcool chlorhydrique et d'éther.

On dissout ensuite le chlorhydrate dans 200 cc. d'eau froide, et on l'additionne d'un léger excès de carbonate de sodium. La base se sépare sous la forme d'un précipité vert foncé. Pour l'isoler, on épuise la liqueur avec de l'éther, jusqu'à ce que celui-ci ne se colore plus en vert, et on laisse la solution éthérée s'évaporer spontanément.

La p-nitrosométhyléthylaniline cristallise en belles paillettes vertes absolument pures, qui fondent à 67-68°. Rendement 75 à 80 grammes.

Le *chlorhydrate* cristallise en aiguilles jaunes fusibles à 119-120°, très solubles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool.

C. Préparation de la nitrosodiphénylamine, $(C^6H^5)^2Az.AzO$.

On obtient ce corps en traitant la diphénylamine par l'azotite de sodium et l'alcool chlorhydrique :

$$\begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5\end{matrix}\!\!>\!AzH + AzO^2Na + HCl = H^2O + \begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5\end{matrix}\!\!>\!Az - AzO + NaCl.$$

On fait une dissolution de

	Diphénylamine pure.....	50 grammes
dans	Alcool.....	350 cc.
et	Acide chlorhydrique.....	40 cc.

Cette solution est placée dans une conserve de 1 000 cc. refroidie extérieurement par de la glace; un thermomètre est suspendu dans le liquide, qu'on agite mécaniquement pendant toute l'opération. La température étant descendue à 10° on ajoute au moyen d'un tube à brome, une solution de

	Azotite de sodium.....	44 grammes
dans	Eau.....	80 cc.

L'introduction est réglée de façon que la température se maintienne entre 10° et 15°; elle demande de 30 à 40 minutes.

L'opération terminée, on ajoute 500 à 600 cc. d'eau, puis, continuant à agiter, on entoure la conserve d'un mélange réfrigérant et on refroidit jusqu'à 0° de façon à faire cristalliser tout le dérivé nitrosé.

On essore alors rapidement sur une plaque de Büchner, on lave à l'eau et on sèche sur l'acide sulfurique.

On obtient ainsi 58 grammes de produit nitrosé fondant à 65°,5-66°. Ce produit est sensiblement pur et peut être employé tel quel pour la préparation de la diphénylhydrazine (voir p. 191). On pourrait le purifier complètement par cristallisation dans la ligroïne bouillante (p. d'éb. 70° à 100°) dans laquelle il est peu soluble à froid.

La nitrosodiphénylamine se présente sous la forme de paillettes jaune clair fusibles à 66°,5; elle donne avec l'acide chlorhydrique concentré une coloration bleu foncé caractéristique (E. Fischer, *Ann. Chem.*, **190**, 174).

Nitrosation par le sulfate de nitrosyle. Préparation de l'éther isonitroso-isocaproïque $(CH^3)^2CH.CH^2C(=Az.OH)CO^2C^2H^5$.

Ce composé prend naissance lorsqu'on fait réagir le sulfate de nitrosyle sur l'éther isobutylacétylacétique; la nitrosation est alors accompagnée d'une saponification du groupement acétylé :

$$\begin{matrix} C^4H^9 \\ CH^3.CO \end{matrix}\!\!>\!CH.CO^2C^2H^5 + SO^2\!<\!\begin{matrix} OH \\ OAzO \end{matrix} + H^2O = CH^3.CO^2H + C^4H^9.C(=Az.OH).CO^2C^2H^5 + SO^4H^2.$$

Dans

Acide sulfurique concentré.. 120 grammes

on introduit par petites portions et en refroidissant énergiquement.

Éther isobutylacétylacétique[1].. 60 grammes.

Cette dissolution est ensuite additionnée goutte à goutte d'un mélange refroidi de

Sulfate acide de nitrosyle..... 45 grammes.
Acide sulfurique concentré..... 80 —

L'opération peut être faite dans l'appareil figuré à la page 13, la température étant maintenue au voisinage de 0°.

Aussitôt le mélange effectué, on verse la masse sur un kilogramme de glace pilée, et on épuise par l'éther; l'extrait éthéré est lavé successivement au carbonate de soude (20 p. 100), à l'eau faiblement chlorhydrique, puis à l'eau pure, et séché ensuite sur du sulfate de soude anhydre. Après avoir éliminé

1. Voir page 331.

l'éther au bain-marie, on distillera le résidu dans le vide en recueillant la fraction passant à 140-142° sous 12 mm. ou à 151-153° sous 25 mm. Rendement 40 à 45 gr.

L'éther isonitroso-isocaproïque se présente sous la forme d'une masse cristalline, fusible vers 60°; il est soluble dans les liquides organiques sauf l'éther de pétrole, et peu soluble dans l'eau froide [Bouveault, Locquin, *Bull. Soc. Chim.*, (3), **31**, 1 037; Locquin, *ibid.*, **31**, 1 073].

CHAPITRE VI

SULFONATION

Généralités. — La sulfonation est l'opération qui consiste à remplacer un ou plusieurs atomes d'hydrogène par autant de groupements SO^3H. Cette substitution qui s'effectue au moyen de l'acide sulfurique ou de ses dérivés :

$$RH + SO^4H^2 = R.SO^3H + H^2O$$

n'a d'intérêt pratique que dans la série aromatique; les dérivés sulfonés des chaînes grasses se préparent presque toujours par des méthodes indirectes.

Les acides sulfoniques sont presque toujours isolés et employés à l'état de sels alcalins.

Sulfonation directe. — Les agents les plus employés sont : *L'acide sulfurique ordinaire* (à 92 à 95 p. 100) et *l'acide réel* (100 p. 100), qui servent à obtenir les dérivés mono-sulfonés (Voy. *Acide benzène-sulfonique*, p. 178) et *l'acide sulfurique fumant*, renfermant des proportions d'anhydride comprises entre 5 et 60 p. 100, à l'aide duquel on prépare les acides polysulfoniques (Voy. *Acide benzène-disulfonique*, p. 180). La réaction est facilitée par la présence de corps poreux tels que la terre d'infusoires calcinée (Kieselguhr) ou le noir animal; dans certains cas, on sulfone en présence d'anhydride phosphorique (Ex. : *Acide disulfobenzoïque*-1.3.5, Barth et Senhofer, *Ann. Chem.*, **159**, 217).

Dans tous les cas, on emploiera un excès de réactif; l'acide sulfurique qui n'aura pas réagi sera éliminé à l'état de sels de chaux ou de baryte insolubles, les sulfonates correspondants étant au contraire plus ou moins solubles (Voy. p. 178).

La place occupée par le ou les groupements SO^3H dans le noyau est déterminée par des règles analogues à celles qui ont été mentionnées à propos de la nitration. D'autre part, il n'est pas nécessaire en général de protéger les groupements fonctionnels préexistants, pourvu qu'on opère à une température suffisamment basse.

La sulfonation des *amines aromatiques* s'effectue également bien par un procédé spécial qui consiste en une transposition moléculaire des sulfates acides correspondants (Voy. *Acide naphtionique*, p. 181).

Les autres agents de sulfonation directe sont beaucoup moins employés; nous mentionnerons la *chlorhydrine sulfurique*, qui permet de préparer directement les chlorures d'acides sulfoniques (Voy. *Chlorure p-chlorobenzène-sulfonique*, p. 182), les *bisulfates* et surtout les *polysulfates*.

Ces derniers constituent une sorte de combinaison moléculaire de sulfate acide alcalin et d'acide sulfurique; chauffés au-dessus de 200°, ils se dissocient en acide sulfurique, anhydride sulfurique et sulfate neutre; aussi sont-ils employés entre 200 et 300° pour préparer des dérivés polysulfonés (Ex. : *Acide benzène-trisulfonique*, Jackson et Wing, *Am. Chem. Journ.*, **9**, 325).

Méthodes indirectes. — Ces méthodes, appliquées surtout en série grasse, consistent à faire réagir un *sulfite alcalin* (sodium ou ammonium) en solution aqueuse, sur un dérivé halogéné :

$$RI + SO^3Na^2 = NaI + R.SO^3Na.$$

(Voy. *Acide benzyl-sulfonique*, p. 183).

Les sulfites et bisulfites sont également employés pour sulfoner en les réduisant, les dérivés nitrosés des amines aromatiques tertiaires (Ex. : *Acides aminophénoldisulfoniques* à partir de la nitrosodiméthylaniline, Geigy et C^ie^, *D. R. P.*, 65 236; Friedlaender, **3**, 56) et pour transformer les composés éthyléniques en acides hydrosulfonés (Ex. : *Benzylidène-acétophénone-hydrosulfonate de potassium*, Knœvenagel et Morisse, *D. Chem. G.*, **37**, 4049).

Exemples de sulfonation

Sulfonation par l'acide sulfurique réel.
Préparation de l'acide benzène-sulfonique, $C^6H^5SO^3H$.

Cet acide s'obtient par l'action de l'acide sulfurique à 100 p. 100 ou de l'acide fumant sur le benzène :

$$C^6H^6 + SO^4H^2 = C^6H^5.SO^3H + H^2O.$$

La sulfonation sera effectuée dans un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant. On introduit d'abord dans le ballon, qui doit avoir une capacité de 1 litre environ,

Acide sulfurique..... 600 grammes,

puis l'on fait tomber goutte à goutte

Benzène..... 200 grammes,

en agitant énergiquement, pour mélanger les deux liquides afin que le carbure soit dissous immédiatement. Lorsque le quart du benzène a été ajouté, la réaction se ralentit, et il devient nécessaire de chauffer au moyen du bain-marie, ce que l'on continue à faire pendant environ deux heures. Au bout de ce temps, on laisse refroidir, et l'on verse le contenu du ballon dans une grande terrine renfermant environ 3 litres d'eau, puis l'on ajoute avec précaution du carbonate de baryum (600-700 gr.), fraîchement précipité et délayé dans environ son poids d'eau. On terminera la neutralisation avec quelques gouttes d'eau de baryte, puis on chauffera la masse au bain-

marie et on la filtrera sur du calicot tendu sur un châssis. Le précipité de sulfate de baryum sera lavé deux ou trois fois avec un peu d'eau bouillante, et les liqueurs filtrées concentrées par évaporation jusqu'à commencement de cristallisation. Si l'on possède un petit filtre-presse[1] on gagnera beaucoup de temps sur cette opération.

Par refroidissement, le sel se dépose presque totalement sous la forme de croûtes cristallines qu'il ne reste plus qu'à essorer.

Pour transformer le benzène-sulfonate de baryum en sel de potassium, on le dissout dans la plus petite quantité possible d'eau bouillante, et on additionne cette liqueur d'une solution concentrée de carbonate de potassium jusqu'à réaction faiblement alcaline. On filtre rapidement et on évapore le liquide clair, additionné des eaux de lavage, jusqu'à commencement de cristallisation. Le benzène-sulfonate de potassium se dépose après refroidissement sous la forme de croûtes jaunâtres qu'on purifie par une dernière cristallisation dans l'alcool dilué. Il se présente alors sous la forme d'aiguilles renfermant $\frac{1}{2}$ H^2O. Rendement 400 gr. [Mitscherlich, *Pogg. Ann.*, **31**, 283, 634].

IIe MÉTHODE. — On peut préparer plus rapidement l'acide benzène-sulfonique à l'état de sel de soude en opérant comme suit. Le rendement est toutefois bien moins bon.

Dans un ballon de 1 000 cc. muni d'un tube à brome, d'un thermomètre plongeant jusqu'au fond et d'un tube réfrigérant, on introduit

Acide sulfurique à 7 p. 100 d'anhydride. 190 grammes

On fait alors couler peu à peu

Benzène sec..... 50 grammes.

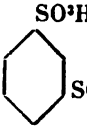
en agitant énergiquement et en réglant l'écoulement de façon à maintenir la température un peu au-dessous de 50° et à provoquer la dissolution presque immédiate du benzène. Lorsque ce dernier a disparu, on verse le contenu du ballon qui est fortement coloré en brun, dans 400 cc. environ d'une solution saturée et froide de chlorure de sodium. Dans ces conditions, l'acide benzène-sulfonique déplace partiellement l'acide chlorhydrique, et il se dépose peu à peu du benzène-sulfonate de sodium qui entraîne avec lui du sulfate et du chlorure de sodium. Au bout de 12 heures on essore, on lave avec de l'eau

1. Ou mieux encore une bougie de Pukall.

salée jusqu'à élimination totale de l'acide sulfurique, on essore à fond et on sèche le produit brut à l'air puis à l'étuve à 120°. On isole ensuite le benzène-sulfonate par des épuisements à l'alcool bouillant. Rendement 65 grammes.

Le benzène-sulfonate de sodium cristallise anhydre en paillettes nacrées, peu solubles dans l'eau et l'alcool à froid. [Hochstetter, *Am. Soc.*, **20**, 550; Gattermann, *D. Chem. G.*, **24**, 2 121].

Sulfonation par l'acide sulfurique fumant.

Préparation de l'acide benzène-m-disulfonique, 

Pour préparer cet acide, on fait agir sur le benzène l'acide sulfurique à 50 p. 100 d'anhydride :

$$C^6H^6 + 2SO^3 = C^6H^4\begin{matrix}SO^3H\\SO^3H\end{matrix}$$

La sulfonation s'effectue dans un ballon de 1 000 cc. surmonté d'un réfrigérant et contenant

Acide sulfurique à 50 p. 100 d'anhydride. 200 grammes.

Le ballon étant entouré d'eau glacée, on ajoute en agitant énergiquement

Benzène sec..... 50 grammes.

Pendant cette introduction, la masse brunit fortement. On la chauffe ensuite graduellement au bain d'huile, de façon à atteindre une température (extérieure) de 250 à 275° qu'on maintient ensuite pendant 5 à 6 heures.

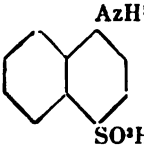
Au bout de ce temps on laisse refroidir complètement, puis on dissout le contenu du ballon dans environ 2 litres d'eau glacée et on sature la liqueur exactement par un lait de chaux en présence de papier de tournesol. La suite des opérations est la même que dans le cas de l'acide benzène-sulfonique, c'est-à-dire qu'après avoir filtré sur toile le sulfate de chaux et l'avoir lavé avec 2 litres d'eau bouillante, on concentre au bain-marie, et on précipite exactement la chaux par une solution bouillante de carbonate de soude. Après une nouvelle filtration, on évapore à sec, on pulvérise le résidu et on le déshydrate à 130°, à l'étuve. Rendement : 85 à 90 gr.

Le benzène-disulfonate de sodium cristallise en aiguilles contenant 4 molécules d'eau de cristallisation.

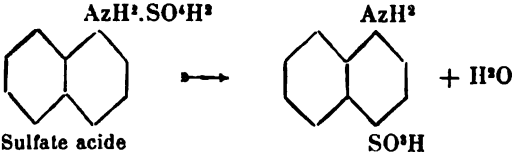
(Heintzelmann, *Ann. Chem.*, **188**, 159; Barth et Senhofer, *D. Chem. G.*, **9**, 583).

Sulfonation d'une amine (Procédé au plat).

Préparation de l'acide naphtionique,



La préparation de cet acide est basée sur la curieuse réaction suivante : Lorsqu'on chauffe à 200° le sulfate acide d'α-naphtylamine, la molécule de l'acide sulfurique effectue une migration et vient se fixer en position *para*, en se transformant en résidu sulfonique :



Acide naphtionique

Dans une capsule de 1 litre, on placera

α-Naphtylamine finement pulvérisée..... 200 grammes,

et on y versera peu à peu, sans refroidir, mais en remuant constamment :

Acide sulfurique ordinaire..... 160 grammes.

La masse refroidie sera détachée de la capsule, pulvérisée, étalée sur une ou deux assiettes plates et chauffée pendant quatre heures dans une étuve à 200°.

Pour purifier l'acide naphtionique brut, on le pulvérise et on le sature par un lait de chaux suffisamment dilué pour que le volume total soit d'environ 2 litres. On filtre sur du calicot, on lave à fond, et on ajoute à la liqueur claire du carbonate de sodium tant qu'il se forme un précipité. La liqueur filtrée est ramenée par la concentration à 1 litre, épuisée à trois reprises avec du benzène pour éliminer la naphtylamine libre et enfin concentrée au bain-marie jusqu'à commencement de cristallisation.

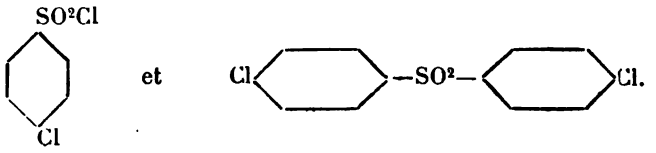
Par refroidissement, le naphtionate de sodium se dépose sous la forme de prismes rougeâtres, qu'on purifie par de nouvelles cristallisations jusqu'à ce qu'ils ne présentent plus qu'une légère teinte rosée. Le rendement est d'environ 75-80 p. 100 de la théorie.

Le naphtionate de sodium cristallise avec 4 molécules d'eau.

Pour obtenir l'acide libre, on décompose le sel par la quantité exactement nécessaire d'acide sulfurique dilué, on essore le précipité, on le lave avec un peu d'eau froide et on le fait cristalliser dans l'eau bouillante.

L'acide naphtionique se présente sous la forme de petites aiguilles qui se décomposent sans fondre lorsqu'on les chauffe. Il est presque insoluble dans l'eau froide et dans l'alcool [Schmidt et Schaal, *D. chem. G.*, **7**, 1368; Witt, *ibid.*, **19**, 56].

Sulfonation au moyen de la chlorhydrine sulfurique. Préparation du chlorure p-chlorobenzène-sulfonique et de la di-p-chlorodiphénylsulfone,



Le chlorure p-chlorobenzène-sulfonique s'obtient, en même temps qu'une certaine quantité de l'acide correspondant et de di-p-chlorodiphénylsulfone, par l'action de la chlorhydrine sulfurique sur le chlorobenzène :

$$C^6H^5Cl + SO^2\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix} = H^2O + C^6H^4\begin{matrix}Cl\\SO^2Cl\end{matrix}$$

$$C^6H^5Cl + SO^2\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix} = HCl + C^6H^4\begin{matrix}Cl\\SO^3H\end{matrix}$$

$$2C^6H^5Cl + SO^2\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix} = H^2O + HCl + ClC^6H^4 - SO^2 - C^6H^4Cl.$$

Dans un ballon de 500 cc. on introduit :

Chlorhydrine sulfurique..... 60 grammes.

Le bouchon qui ferme ce ballon est traversé par un tube à brome, un thermomètre plongeant dans le liquide et un tube à dégagement qui conduit le gaz chlorhydrique dans un absorbeur.

Le ballon est refroidi par un mélange de glace et de sel de façon que le thermomètre indique — 10°. On fait alors couler

goutte à goutte par le tube à brome :

Benzène monochloré sec..... 20 grammes.

La vitesse d'introduction du chlorobenzène sera réglée d'après la température qui doit être maintenue entre — 5 et — 10°; on agitera fréquemment. L'opération demande 1 heure environ. On laissera ensuite reposer pendant 1 ou 2 heures en maintenant le ballon dans le mélange réfrigérant, puis pendant 12 heures à la température ordinaire.

La solution est alors versée sur 500 grammes environ de glace concassée, en remuant avec une baguette de verre. Il se fait un précipité blanc qu'on essore et qu'on lave à l'eau froide.

Ce précipité est dissous dans l'éther, la solution est desséchée sur du chlorure de calcium fondu.

L'éther est ensuite distillé lentement au bain-marie, en munissant le ballon d'un rectificateur pour éviter l'entraînement du chlorure chlorobenzène-sulfonique par les vapeurs d'éther. Le résidu est enfin soumis à la distillation dans le vide.

On chauffera le ballon au bain d'huile, et l'on prendra ce qui passe entre 135 et 145° sous 20 mm. Le distillat est constitué par le chlorure p-chlorobenzène-sulfonique; il se solidifie dans le récipient.

Le résidu de la distillation est formé de di-p-chlorodiphénylsulfone. On purifie celle-ci en la dissolvant à l'ébullition dans un volume ou un volume et demi d'acide acétique, filtrant et ajoutant à la solution 4 à 5 cc. d'alcool. Les cristaux formés sont essorés après refroidissement, lavés à l'alcool et séchés sur l'acide sulfurique.

On obtient ainsi 18,5 grammes de chlorure et 6 grammes de sulfone. Le chlorure p-chlorobenzènesulfonique se présente sous la forme d'une masse cristalline blanche, fusible à 54°, bouillant à 141° sous 15 mm., insoluble dans l'eau qui ne la décompose que très difficilement.

La di-p-chlorodiphénylsulfone cristallise en aiguilles blanches fusibles à 146-147° [Beckurts et Otto, *D. Chem. G.*, **11**, 2 064].

Sulfonation indirecte par double décomposition avec un sulfite. Préparation de l'acide benzylsulfonique, $C^6H^5CH^2.SO^3H$.

On obtient l'acide benzylsulfonique à l'état de sel de sodium en chauffant le chlorure de benzyle avec une solution concentrée de sulfite de sodium :

$$C^6H^5CH^2Cl + SO^3Na^2 = NaCl + C^6H^5CH^2SO^3Na.$$

Dans un ballon de 1 000 cc. on introduit :

Sulfite de sodium cristallisé..	250	grammes.
Chlorure de benzyle.....	125	—
Lessive de soude ordinaire....	70	cc.
Eau	130	cc.

Puis on adapte au ballon un réfrigérant ascendant et l'on chauffe 2 heures à l'ébullition. On entraîne ensuite à la vapeur d'eau l'excès de chlorure de benzyle, ainsi qu'un peu d'alcool benzylique qui a pu se former, l'entraînement étant poursuivi jusqu'à ce qu'il ne passe plus de gouttes huileuses.

Le contenu du ballon est alors filtré bouillant; on rajoute s'il en est besoin un peu d'eau pour tout dissoudre. La liqueur cristallise par refroidissement. On essore les cristaux et l'on concentre les eaux-mères au bain-marie jusqu'à formation d'une pellicule. Par refroidissement, on obtient un dépôt cristallin. On concentre les nouvelles eaux-mères et on continue à faire cristalliser jusqu'à ce qu'il commence à se déposer du chlorure de sodium dont on distinguera très bien les cristaux grenus des lamelles de benzylsulfonate.

Les dépôts cristallins successifs sont réunis et soumis à une dernière cristallisation dans l'eau bouillante. Après essorage et lavage avec un peu d'eau, le sel sera séché à l'étuve à 110°.

On obtient ainsi 110 grammes de benzylsulfonate de sodium sous forme de lamelles nacrées peu solubles dans l'eau froide. [Fromm et de Seixas Palma, *D. Chem. G.*, **39**, 3 308].

CHAPITRE VII

RÉDUCTION

Généralités. — On comprend sous le nom de réduction une série de réactions très différentes les unes des autres, comme la fixation simple d'hydrogène, l'élimination simple d'oxygène, de chlore, de brome, d'iode, de soufre, ou le remplacement de ces derniers éléments par une quantité équivalente ou non d'hydrogène. Tout essai de classification méthodique des méthodes de réduction serait donc illusoire; aussi nous bornerons-nous à énumérer successivement les agents réducteurs les plus employés en mentionnant en même temps leurs principales applications. Pour plus de clarté nous diviserons ce chapitre en trois paragraphes, et nous examinerons successivement les réductions en milieu acide, neutre et alcalin.

I. Réductions en milieu acide. — Les principaux réducteurs de ce groupe sont : 1° Les **métaux** employés *en présence d'acides sulfurique, chlorhydrique ou acétique.* Le *fer*, en limaille ou en tournure et l'*acide chlorhydrique*, sont utilisés pour la réduction industrielle des dérivés aromatiques en amines quand celles-ci sont volatiles (Voy. *Aniline*, p. 188); *le fer* en limaille et *l'acide acétique* sont appliqués à la préparation de certains dérivés aminés fixes (Voy. *m-Amino-acétophénone*, p. 190) et à la réduction graduelle des cétones chlorées (Ex. : *Chlorophénanthrone* à partir de la dichlorophénanthrone, Lachowicz, *D. Chem. G.*, **17**, 1162). Le *zinc* en poudre ou en grenaille remplace quelquefois le fer dans les cas précédents; on l'utilise aussi en présence d'acide acétique pour réduire des nitrosamines en hydrazines (Voy. *Diphénylhydrazine*, p. 191), et pour transformer les cétones aromatiques en pinacones (Ex. : *Benzopinacone*, Zagumenni, *J. Phys. Chim. Soc. Russe*, **12**, 426, *Central Blatt*, **1881**, 150) ou les aldéhydes aromatiques en alcools ou en acétates d'alcools (Ex. : *Acétate de benzyle*, Tiemann, *D. Chem. G.*, **19**, 355); enfin, l'emploi de la poudre de zinc en présence d'alcool chlorhydrique, permet de réduire certaines oximes en dérivés aminés (Voy. *Leucine*, p. 192). L'*étain et l'acide chlorhydrique* servent toujours à réduire totalement les dérivés nitrés aromatiques en amines; il se forme ainsi un chlorostannate que l'on décomposera par la soude ou par l'hydrogène sulfuré dans le cas d'un corps fixe (*Voy.* p. *Chloraniline*, p. 194 et *acide chloro-5-amino-2-benzoïque*, p. 198); la réduction peut aussi être conduite en milieu alcoolique (Voy. *Phénylindazol*, p. 195), et même en présence d'éther. Le *sodium* n'est presque jamais utilisé que sous forme d'*amalgame* à 2-5 p. 100 (Voy. p. 196); ce dernier sert à réduire en solution acétique ou alcoolo-acétique les hydrazones

ou les oximes en amines (Voy. *Benzhydrylamine*, p. 196) et en solution sulfurique, les lactones en sucres (Ex. : *Mannose*, E. Fischer, *D. Chem. G.*, **23**, 373); en solution aqueuse bicarbonatée, l'amalgame de sodium permet de réduire certains dérivés aromatiques en dérivés alicycliques incomplets (Ex. : *Acide tétrahydrobenzoïque*, Aschan, *D. Chem. G.*, **24**, 1865).

2° Les **acides réducteurs**, parmi lesquels le plus important est l'*acide iodhydrique*, employé seul, sous pression, à haute température et en solution aqueuse ou acétique plus ou moins concentrée, pour réduire en carbures fondamentaux les composés oxygénés ou halogénés (Ex. : *Propane* à partir de la glycérine, Berthelot, *Bull. Soc. Chim.* (2), **9**, 11); la réaction peut être facilitée par l'adjonction d'*iodure de phosphonium* (Ex. : β-*Dioxyméthylpurine*, E. Fischer et Ach, *D. Chem. G.*, **28**, 2487) ou de *phosphore blanc ou rouge* (Ex. : *Diphénylméthane*, p. 197); dans ces deux derniers cas, la fonction acide n'est pas touchée. L'*acide sulfureux* est utilisé en solution aqueuse pour transformer certaines quinones en hydroquinones (Ex. : *Hydroquinone*, Nietzki, *D. Chem. G.*, **10**, 1935).

3° Les **sels réducteurs**, comprenant principalement : le *chlorure stanneux*, appliqué surtout à la réduction partielle ou totale des dérivés nitrés aromatiques en amines (Voy. *Acide chloraminobenzoïque*, p. 198), à celle des azoïques substitués en amines (Ex. : *Amino-β-naphtol* à partir de l'orangé II, Liebermann, *D. Chem. G.*, **14**, 1311; Witt, *ibid.*, **21**, 3472) ou en benzidines (Ex. : *Benzidine* à partir de l'azobenzène, Schmidt et Schultz, *Ann. Chem.*, **207**, 330); et à celle des diazoïques en hydrazines (Ex. : *Phénylhydrazine*, V. Meyer et Lecco, *D. Chem. G.*, **16**, 2976); on opère généralement en présence d'acide chlorhydrique aqueux, mais quelquefois aussi en solution acétique saturée de gaz chlorhydrique (Ex. : *Diaminostilbène*, J. Thiele et Dimroth, *D. Chem. G.*, **28**, 1412). Le chlorure stanneux permet aussi de réduire graduellement les dérivés polynitrés. Les *sels ferreux* (acétate et sulfate) servent surtout à réduire les aldéhydes nitrées et certains acides nitrés en dérivés aminés correspondants (Ex. : *Aldéhyde m-aminobenzoïque*, Gabriel, *D. Chem. G.*, **16**, 1999; et *acide p-aminocinnamique*, p. 199). On opère généralement en présence de carbonate de chaux ou d'ammoniaque sans excès, de façon à mettre en liberté une certaine quantité d'hydrate ferreux qui se transformera en hydrate ferroso-ferrique facile à éliminer. Le *chlorure de titane* $TiCl^3$, n'est guère utilisé que pour titrer les composés nitrés ou les azoïques solubles dans l'eau ou dans l'acide chlorhydrique (Ex. : *Titrage des azoïques et des dérivés nitrés*, Knecht et Hibbert, *D. Chem. G.*, **36**, 1552, 1554).

Nous adjoindrons encore à ce groupe les sels suivants, qui se comportent comme les réducteurs acides bien que leur réaction soit, en fait, alcaline : les *sulfures d'ammonium et de sodium*, qui servent surtout à réduire graduellement les dérivés polynitrés en nitramines (Voy. *m-Nitraniline*, p. 200), les dérivés nitrosés en amines (Voy. *Amino-β-naphtol*, p. 201), et les azoïques ou les azoxyques en hydrazoïques (Ex. : *p-Dinitrohydrazobenzène*, Werner et Stiassny, *D. Chem. G.*, **32**, 3272); les *sulfites* et surtout les *bisulfites* alcalins, que l'on utilise pour préparer les hydrazines à partir des diazoïques (Ex. : *p-Nitrophénylhydrazine*, Bamberger et Kraus, *D. Chem. G.*, **29**, 1834); enfin les *hydrosulfites alcalins* à l'aide desquels on peut scinder certains azoïques en amines (Voy. *Amino-β-naphtol*, p. 202).

II. RÉDUCTIONS EN MILIEU NEUTRE. — Dans cette catégorie rentrent :

1° **L'hydrogénation catalytique**, basée sur l'emploi de l'hydrogène en présence de métaux réduits (nickel et cuivre) ; on transforme ainsi les noyaux aromatiques en noyaux alicycliques (Voy. *Cyclohexanol*, p. 203), les aldéhydes et les cétones en alcools primaires et secondaires (Voy. *Alcool butylique secondaire*, p. 209), les nitriles et les dérivés nitrés en amines, etc. En présence de cuivre, seules les chaînes grasses incomplètes sont réduites.

2° Les **hydrures métalliques**, tels que l'*hydrure de palladium* et celui *de potassium* qui transforment les dérivés halogénés gras en carbures (Zelinsky, *D. Chem. G.*, **31**, 3203 ; *Ethane* à partir de l'iodure d'éthyle, Moissan, *Bull. Soc. Chim*, (3), **27**, 1152).

3° Les **métaux**, parmi lesquels nous mentionnerons le *zinc* en poudre ; ce dernier peut être utilisé *par voie sèche* pour la réduction de certains composés oxygénés (Ex. : *Pyrrol* à partir de la succinimide, Bell, *D. Chem. G.*, **13**, 877 ; Bernthsen et Buch, *ibid.*, **13**, 1049), ou *par voie humide*, en solution aqueuse, alcaline, éthérée ou alcoolique, pour la réduction des dérivés nitrés en hydroxylamines (Voy. *Phénylhydroxylamine*, p. 209 et *Alcool o-hydroxylaminobenzoïque*, Bamberger, *D. Chem. G.*, **36**, 836), ou pour la réduction de certains dérivés halogénés, (Ex. : *Purine* à partir de la diiodopurine, E. Fischer, *D. Chem. G.*, **31**, 2564. — *Triméthylène*, Gustavson, *J. prakt. Chem.*, (2), **36**, 300. — *Acides α- et β-naphtalène-sulfiniques*, Otto, Rosing et Trôger, *J. prakt. Chem.*, (2), **47**, 95) ; le *couple zinc-cuivre* employé en présence d'eau ou d'alcool pour réduire les dérivés halogénés en carbures (Ex. : *Butylène* à partir du bromure de crotonyle, Charon, *Ann. Ph. Ch.*, (7), **17**, 233) et en présence d'éther humide pour transformer les chlorures ou anhydrides d'acides en alcools primaires ou en aldéhydes (Ex. : *Alcool triméthyléthylique* à partir du chlorure de triméthylacétyle, Tissier, *Ann. Ph. Ch.*, (6), **29**, 340) ; l'*amalgame d'aluminium*, qui sert à transformer les dérivés nitrés, nitrosés ou isonitrosés en amines, en hydroxylamines ou en oximes (Voy. *Ether amino-pyromucique*, p. 210 et *oxime de l'aldéhyde isobutyrique* à partir du nitroisobutylène, Bouveault et Wahl, *Bull. Soc. Chim.*, (3), **29**, 518) ; enfin un certain nombre de composés organiques tels que l'*acide formique* à l'aide duquel on peut passer des acides aux aldéhydes par l'intermédiaire des sels de chaux (Ex. : *Aldéhyde butyrique*, Lipp, *Ann. Chem.*, **211**, 355 ; Kahn, *D. Chem, G.*, **18**, 3364) ; la *phénylhydrazine*, qui sert à réduire certains dérivés nitrés (Ex. : *Réduction de la dinitro-1-5-anthraquinone*, Schmidt et Gattermann, *D. Chem. G.*, **29**, 2941) enfin, l'*acide oxalique*, l'*aldéhyde formique*, l'*acide lévulique* et les alcools, dont l'emploi est moins fréquent. (Ex. : *Réduction de la nitrosodiméthylaniline* par l'aldéhyde formique, Pinnow et Pistor, *D. Chem. G.*, **26**, 1313).

III. Réductions en milieu alcalin. — Les principaux agents de ce groupe sont : le *sodium* employé en présence d'eau, d'alcool éthylique ou amylique, d'éther humide ou de lessives alcalines, pour réduire les cétones en alcools secondaires et en pinacones (Voy. *Alcool isopropylique*, p. 211), pour transformer certaines catégories d'éthers-sels en alcools primaires (Voy. *Alcool n-heptylique*, p. 213) et les anhydrides d'acides en lactones (*Diméthylbutyrolactone*, Blanc, *Bull. Soc. Chim.*, (3), **33**, 583) pour hydrogéner complètement certains noyaux aromatiques (Ex. : *Acide hexahydrobenzoïque*, Markowuikoff, *D. Chem. G.*, **25**, 3357) ou hétérogènes (Ex. : *Pipéridine* à partir de la pyridine, Ladenburg, *D. Chem. G.*, **17**, 156 ; Ladenburg et Roth, *ibid.*, **17**, 513), pour réduire certaines doubles liaisons (Ex. : *Acétal hydrocinnamique*, E. Fischer et

Hoffa, *D. Chem. G.*, **31**, 1991), et enfin pour réduire les nitriles et les oximes en amines (Ex. : *Pentaméthylène-diamine* à partir du cyanure de triméthylène, Ladenburg, *D. Chem. G.*, **18**, 2956, **19**, 780. — *Phénylfurfurylamine*, Marquis, *Ann. Ph. Ch.*, (8), **4**, 280). L'*amalgame de sodium*, est utilisé en solution aqueuse pour hydrogéner les chaînes ouvertes incomplètes (Voy. *Acide hydrocinnamique*, p. 214), ou les dérivés nitrés en azoïques, azoxyques et hydrazoïques. (Ex. : *Azobenzène*, Rasenack, *D. Chem, G.*, **5**, 366, 367) et pour transformer certaines cétones et certains acides cétoniques en alcools ou en acides alcools ou lactones (Ex. : *Benzhydrol*, Linnemann, *Ann. Chem.*, **133**, 6. — *Phénylbutyrolactone* à partir de l'acide benzoylpropionique, v. Pechmann, *D. Chem. G.*, **15**, 890). Le *zinc* en poudre est employé en présence de soude aqueuse et surtout alcoolique, pour réduire les dérivés nitrés en hydrazoïques (Voy. *Hydrazobenzène*, p. 215).

Les *alcalis en solution alcoolique* ou les *alcoolates alcalins* servent surtout à transformer les dérivés nitrés en azoxyques (Ex. : *Acide azoxybenzoïque*, Griess, *D. Chem. G.*, **7**, 1611). Le glucose en solution alcaline sert également à réduire les dérivés nitrés (Ex. : *α-Aminoanthraquinone*, Wacker, *D. Chem. G.*, **35**, 3922). Enfin, le *stannite de sodium* a été proposé pour réduire les diazoïques en carbures (Ex. : *Benzène* à partir de l'aniline, Friedländer, *D. Chem. G.*, **22**, 587).

I. Exemples de réductions en milieu acide

Réduction par le fer et l'acide chlorhydrique. Préparation de l'aniline, $C^6H^5AzH^2$.

L'aniline s'obtient toujours industriellement en réduisant le nitrobenzène par le fer et l'acide chlorhydrique. On emploie 2 ou 3 fois la quantité théorique de métal, et seulement 1/40e environ de la quantité d'acide nécessaire pour transformer le métal en sel ferreux; en réalité, c'est ce dernier qui réagit sur le dérivé nitré en se transformant en hydrate ferrique, et en régénérant l'acide chlorhydrique qui peut alors reformer du sel ferreux et ainsi de suite. La réaction pourrait être approximativement représentée par l'équation :

$$C^6H^5.AzO^2 + 2Fe + 4H^2O = C^6H^5.AzH^2 + 2Fe(OH)^3.$$

On emploiera

Nitrobenzène.....	50 grammes.
Limaille de fer.....	150 —
Acide chlorhydrique concentré.	30 —

Cette préparation peut être effectuée dans un ballon de 1 litre qu'on ferme par un bouchon que traverse un long tube à parois minces. On introduit dans ce ballon la limaille de fer et le nitrobenzène, puis l'on ajoute par petites portions, et en agitant éner-

giquement, l'acide chlorhydrique additionné de 100 grammes d'eau. Lorsque l'addition est terminée, on adapte le bouchon et on chauffe le ballon au bain-marie pendant une heure environ. Si l'opération a bien marché, on doit obtenir une liqueur verdâtre peu colorée, que surnage une petite couche noirâtre constituée par les particules de charbon provenant du fer employé.

Pour terminer, on fait bouillir le contenu du ballon pendant quelques minutes, sur une toile métallique, puis on laisse refroidir, et on déplace l'aniline par un excès de soude caustique.

Pour purifier l'aniline, on la soumet à un entraînement par la vapeur surchauffée[1] qu'on poursuit quelque temps après qu'il ne passe plus de gouttelettes huileuses dans le récipient. On obtient ainsi deux couches constituées, l'une par de l'aniline, l'autre par une solution aqueuse d'aniline. Pour séparer complètement cette dernière, on ajoute du chlorure de sodium (20 gr. par 100 cc. de liquide) et l'on agite le tout avec une petite quantité d'éther. Après l'avoir décantée, on sèche la couche éthérée en la laissant en contact pendant vingt-quatre heures avec quelques fragments de potasse ou de carbonate de potassium sec, puis on la décante, et on la distille. Lorsque l'éther a été chassé au bain-marie, on enlève le réfrigérant, et on continue la distillation en condensant l'aniline au moyen d'un tube large en verre mince.

La portion 180-190° est recueillie séparément. Elle fournit après une nouvelle rectification de l'aniline presque pure, bouillant à 182-185°. Le rendement est à peu près théorique.

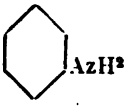
L'aniline, lorsqu'elle est fraîchement distillée, constitue un liquide incolore très réfringent, qui se colore rapidement à l'air et à la lumière. Elle bout à 184°, et se solidifie dans un mélange réfrigérant pour fondre alors à + 3°. 1 partie d'aniline se dissout dans 31 parties d'eau froide.

L'aniline est soluble en toute proportion dans les dissolvants organiques. Elle donne avec les hypochlorites alcalins et alcalino-terreux une coloration violette; chauffée avec de la potasse alcoolique et du chloroforme, elle fournit, comme toutes les amines primaires, une carbylamine.

L'aniline forme des sels solubles dans l'eau [Roussin, *C. R.*, **52**, 797.]

1. On surchauffe facilement la vapeur en lui faisant traverser, à sa sortie de la petite chaudière, un serpentin de cuivre vertical enfermé dans une cheminée tronconique en tôle, à la base de laquelle on place un bec Bunsen.

Réduction par le fer et l'acide acétique.

Préparation de la m-amino-acétophénone, 

La m-amino-acétophénone peut être préparée assez facilement en réduisant la m-nitro-acétophénone par le fer et l'acide acétique dilué :

$$C^6H^4\begin{cases}COCH^3\\AzO^2\end{cases} + 2Fe + 4H^2O = C^6H^4\begin{cases}COCH^3\\AzH^2\end{cases} + 2Fe(OH)^3.$$

Dans une fiole d'attaque de 1 000 cc. on introduit :

Limaille de fer.....	25 grammes.
Acide acétique.....	5 —
Eau.....	100 —

puis l'on chauffe le mélange au bain-marie jusqu'à ce que l'effervescence ait diminué d'intensité. On projette alors peu à peu en agitant énergiquement mais sans cesser de chauffer.

m-Nitro-acétophénone..... 15 grammes.

Celle-ci aura été au préalable malaxée avec une petite quantité d'eau. L'introduction du dérivé nitré dure une demi-heure environ; on chauffe encore pendant une heure, puis, sans laisser refroidir complètement, on essore sur un entonnoir de Büchner de 11 cm. et on lave une ou deux fois le résidu avec un peu d'eau tiède.

La m-amino-acétophénone se trouve en partie dans la liqueur, en partie dans le résidu de fer. On commence par ajouter à la solution

Acide acétique..... 30 cc.

puis on fait bouillir pendant une demi-heure pour précipiter l'acétate ferrique; on filtre bouillant et, après refroidissement, on neutralise par un léger excès de carbonate de potasse en solution concentrée. La base se sépare sous la forme de flocons jaunâtres qui entraînent en général encore un peu de fer. On réunit alors ce précipité au premier résidu, on introduit le tout dans un ballon de 500 centimètres cubes, et l'on ajoute environ 200 centimètres cubes d'alcool, après avoir pris soin de laver avec une partie de celui-ci l'entonnoir de Büchner ayant servi à l'essorage. Le tout est alors chauffé quelque temps au bain-marie, puis on laisse refroidir, on essore de nouveau, on lave plusieurs

fois le résidu à l'alcool, on réunit les liquides filtrés et on élimine l'alcool par distillation au bain de sel. L'huile résiduelle se concrète par refroidissement. On essore, et on fait cristalliser dans de l'alcool dilué. Rendement 10-11 grammes.

La m-amino-acétophénone se présente sous la forme de paillettes blanchâtres, fusibles à 98-99°. Elle est très soluble dans l'alcool et très peu soluble dans l'eau [Rupe, *D. Chem. G.*, **34**, 3522].

Réduction par le zinc et l'acide acétique.

Préparation de la diphénylhydrazine, $\begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5\end{matrix}\!>\!Az.AzH^2$.

La diphénylhydrazine se prépare en réduisant la nitrosodiphénylamine (Voy. p. 174) par le zinc en poudre et l'acide acétique :

$$\begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5\end{matrix}\!>\!Az-AzO+4H=H^2O+\begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5\end{matrix}\!>\!Az-AzH^2.$$

Dans une conserve de 1 000 centimètres cubes on introduit

Nitrosodiphénylamine pulvérisée..	58	grammes.
Zinc en poudre, tamisé.....	60	—
Alcool à 96 p. 100.....	300	—

Puis on agite mécaniquement de manière à maintenir en suspension le zinc et la nitroso-diphénylamine. Un thermomètre est maintenu dans le liquide au moyen d'un bouchon que l'on fixe par une entaille sur le bord de la conserve. Celle-ci est entourée de glace.

Quand la température atteint + 10°, on commence à ajouter de l'acide acétique par portions de 2 à 3 centimètres cubes. Chaque addition provoque une élévation de température de 2 à 3°, on attendra, pour ajouter une nouvelle portion, que la température soit redescendue à + 10°; en aucun cas on ne devra dépasser 15°.

On continue à ajouter l'acide acétique jusqu'à ce qu'il ne provoque plus d'échauffement sensible. A ce moment, on en a consommé environ 100 centimètres cubes et la réduction est terminée. On vérifiera, cependant, l'absence de dérivé nitrosé dans la liqueur en traitant une prise d'essai, filtrée, par l'acide chlorhydrique concentré. Il ne devra pas se produire de coloration bleue, mais seulement une coloration rose faible et un précipité cristallin. On filtre alors le liquide, on essore le résidu à la trompe et on le lave avec un peu d'alcool froid.

Les liquides de filtration et d'essorage sont réunis et concentrés par distillation de l'alcool, jusqu'à 200 centimètres cubes environ. On ajoute alors en refroidissant sous le robinet :

Acide chlorhydrique concentré..... 250 cc.

Il se fait un précipité cristallin de chlorhydrate de diphénylhydrazine qu'on laisse se compléter par un repos d'une heure environ et qu'on essore ensuite sur une plaque de Büchner.

Ce précipité renferme en outre une certaine quantité de diphénylamine provenant de l'hydrolyse du dérivé nitrosé. Pour la séparer, on reprend le chlorhydrate essoré par environ 600 centimètres cubes d'eau chaude (dans une fiole plongée dans le bain-marie bouillant) puis on filtre à chaud sur un filtre préalablement mouillé. La diphénylamine reste sur le filtre, et, par refroidissement de la liqueur, le chlorhydrate de diphénylhydrazine cristallise. On l'essore, puis on ajoute aux eaux-mères 250 centimètres cubes environ d'acide chlorhydrique concentré, ce qui provoque le dépôt d'une nouvelle quantité de chlorhydrate qu'on joint à la première récolte.

Le chlorhydrate, bien essoré, est alors mis en suspension dans l'eau (300 centimètres cubes environ), puis additionné d'un excès de lessive de soude. La diphénylhydrazine se sépare, on la rassemble au moyen de 100 centimètres cubes d'éther, puis on décante et on épuise la liqueur alcaline deux fois par 100 centimètres cubes d'éther.

Les solutions éthérées, réunies, sont séchées sur du carbonate de potassium; l'éther est ensuite chassé par distillation au bain-marie et le résidu fractionné sous pression réduite dans un petit ballon de Wurtz.

On obtient ainsi 26 grammes de diphénylhydrazine passant de 193° à 197° sous 26 millimètres et cristallisant lentement par refroidissement.

La diphénylhydrazine forme une masse cristalline incolore, devenant rapidement rouge à la lumière. Elle fond à 34°5 et bout à 220° sous 40-50 millimètres (E. Fischer, *Ann. Chem.*, **190**, 174; Staedel, *ibid.*, **358**, 243).

Réduction par la poudre de zinc et l'alcool chlorhydrique. Préparation de l'éther de la leucine, $(CH^3)^2.CH.CH^2.CH(AzH^2).CO^2C^2H^5$.

L'éther de la leucine peut être obtenu assez facilement par

réduction de l'éther α-isonitroso-isocaproïque au moyen de la poudre de zinc et de l'alcool chlorhydrique :

$$(CH^3)^2.CH.CH^2.C(=AzOH).CO^2C^2H^5 + 2H^2 = (CH^3)^2.CH.CH^2.CH(AzH^2).CO^2C^2H^5 + H^2O.$$

La réaction s'effectue dans une conserve entourée d'un mélange réfrigérant et munie d'un agitateur mécanique puissant. On introduit dans la conserve :

Éther isonitroso-isocaproïque[1]....	85	grammes.
Alcool à 95°.....	125	—
Poudre de zinc titrant 70 p. 100[2]..	140	—

puis on émulsionne la masse par une agitation énergique, et on fait couler peu à peu

Alcool à 95° saturé à froid de gaz chlorhydrique.....	Q. S.

en maintenant soigneusement la température entre 5° et 8°. La réaction est terminée quand le zinc a disparu presque complètement. On filtre, puis on concentre dans le vide à 35° de façon à réduire le volume de moitié. Le résidu, qui est constitué par un chlorozincate peu soluble, est additionné d'un peu de glace, puis versé peu à peu dans un excès d'ammoniaque très diluée et maintenue à 0°. L'éther aminé se sépare ; on l'isole par des extractions répétées à l'éther, on lave l'extrait avec un peu d'eau ammoniacale puis avec de l'eau pure, et on l'agite avec de l'acide chlorhydrique à 15 p. 100. Ce dernier s'empare de l'amino-éther, que l'on reprécipite ensuite par le carbonate de potasse. On épuise de nouveau par l'éther, on sèche et on distille dans le vide après élimination du dissolvant. Rendement 46 à 48 grammes.

L'éther α-amino-isocaproïque se présente sous la forme d'un liquide incolore, doué d'une odeur peu agréable, qui bout à 94° sous 16 millimètres. Il est peu soluble dans l'eau et se saponifie assez facilement [R. Locquin, *Bull. Soc. Chim.*, 3, **35**, 966 et *communication particulière*].

1. Voy. pour sa préparation, page 175.

2. La poudre de zinc du commerce renferme des quantités très variables d'oxyde. Il sera toujours nécessaire de titrer chaque échantillon nouveau, au moyen du voluménomètre de Lunge, c'est-à-dire en mesurant l'hydrogène dégagé par l'action de l'acide chlorhydrique sur 1 gramme de zinc.

Réduction par l'étain et l'acide chlorhydrique.

Préparation de la p-chloraniline,

Ce composé se prépare commodément en faisant agir l'étain et l'acide chlorhydrique sur le p-chloronitrobenzène :

$$2C^6H^4\begin{matrix}Cl\\AzO^2\end{matrix} + 3Sn + 14HCl = \left[C^6H^4\begin{matrix}Cl\\AzH^2\end{matrix}, HCl\right]^2, SnCl^4 + 2SnCl^4 + 4H^2O.$$

Le chlorostannate formé sera ensuite décomposé par un excès de soude.

Dans un ballon de 500 centimètres cubes muni d'un bouchon et d'un large tube réfrigérant, on introduit

p.-Chloronitrobenzène[1].....	20	grammes.
Étain granulé	40	—
Acide chlorhydrique ordinaire....	20	—

puis on agite jusqu'à ce que la réaction s'amorce et que le dérivé nitré commence à se sublimer dans le col du ballon. On refroidit alors rapidement sous un robinet d'eau, puis on continue à ajouter par petites portions

Acide chlorhydrique..... 80 grammes.

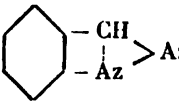
en agitant et en refroidissant au besoin. La réaction s'achève en général d'elle-même et le nitré insoluble disparaît totalement. Finalement, on chauffe un quart d'heure au bain-marie, on ajoute 100 centimètres cubes d'eau, et on filtre bouillant pour séparer les crasses d'étain non attaquées. La liqueur est recueillie dans un ballon de 2 000 centimètres cubes, et additionnée de lessive de soude concentrée jusqu'à redissolution presque totale de l'oxyde d'étain qui s'est d'abord précipité. On entraîne ensuite par un courant de vapeur en chauffant le ballon au bain d'huile vers 140-150°. La base passe en partie solide, en partie dissoute. Lorsqu'on a distillé environ 1 litre de liquide, on arrête l'opération, on sature le distillat de sulfate d'ammoniaque et on épuise 2 ou 3 fois par l'éther. L'extrait éthéré est séché sur du chlorure de calcium, et distillé au bain-

1. Voy. pour sa préparation, page 164.

marie puis à feu nu. La p-chloraniline passe absolument pure et sans décomposition à 230-231° sous la pression normale. Rendement 14 à 15 grammes.

La p-chloraniline cristallise dans l'alcool à 50 p. 100 en gros prismes pseudo-cubiques, parfaitement blancs, qui fondent à 69°. Elle est très soluble dans les liquides organiques, et assez soluble dans l'eau [Beilstein et Kurbatow, *Ann. Chem.*, **176**, 29].

Réduction par l'étain et l'alcool chlorhydrique.

Préparation du phénylindazol,  $Az.C^6H^5$.

Le phénylindazol prend naissance lorsqu'on fait agir l'étain en présence d'un peu d'alcool chlorhydrique sur l'o-nitro-benzylaniline :

$$2C^6H^4\begin{cases}CH^2.AzH.C^6H^5\\AzO^2\end{cases} + Sn + 6HCl =$$

$$\left[C^6H^4\begin{cases}CH\\|\\Az\end{cases}>Az.C^6H^5.HCl\right]^2, SnCl^4 + 4H^2O.$$

Dans un ballon de 250 centimètres cubes, surmonté d'un réfrigérant ascendant, on introduit :

o-Nitrobenzylaniline.....	20 grammes.
Étain granulé.....	6 —
Alcool à 95°.....	100 cc.

La solution étant chauffée à l'ébullition, on ajoute de temps en temps 1/2 centimètre cube d'acide chlorhydrique pur (en tout 25 à 30 centimètres cubes) jusqu'à disparition presque totale du métal. La réduction est lente et peu énergique; elle est terminée quand une prise d'essai précipite en blanc et non plus en rouge par la potasse.

On chasse ensuite l'alcool par distillation; le chlorostannate du phénylindazol cristallise par refroidissement en paillettes blanches peu solubles dans l'eau. On l'essore, on le lave avec très peu d'eau chlorhydrique, et on le broie avec un excès de sulfure d'ammonium incolore. Dans ces conditions, le phénylindazol se sépare à l'état solide, tandis que l'étain reste en solution. Après avoir étendu d'eau, on essore, on lave à l'eau, et on fait cristalliser le produit dans de l'alcool tiède ou dans de l'acide chlorhydrique dilué. Rendement 15 grammes environ.

Le phénylindazol se présente sous la forme d'aiguilles ou de paillettes blanches presque insolubles dans l'eau et l'éther de pétrole léger. Il fond à 81° et distille sans décomposition vers 225° sous 25 millimètres; c'est une base faible dont les sels sont dissociés par l'eau [Paal et Krecke, *D. Chem. G.*, **23**, 2640; Paal, *ibid.*, **24**, 961].

Réduction par l'amalgame de sodium et l'acide acétique. Préparation de la benzhydrylamine, $(C^6H^5)^2CH.AzH^2$.

La benzhydrylamine s'obtient en réduisant l'oxime de la benzophénone par l'amalgame de sodium :

$$(C^6H^5)^2.C=Az.OH + 2H^2 = (C^6H^5)^2CH^2.AzH^2 + H^2O$$

La *benzophénone-oxine* nécessaire à cette préparation peut être obtenue comme suit :

On dissout d'une part

	Benzophénone.....	10 grammes.
dans	Alcool à 95°.....	60 cc.

et d'autre part

	Chlorhydrate d'hydroxylamine.	12 grammes.
et	Soude pure en plaques.....	20 —
dans	Eau.....	40 cc.

Les deux solutions sont ensuite mélangées et agitées à froid jusqu'à disparition de la couche huileuse, ce qui exige environ 12 heures. On dilue ensuite à 1000 cc., et on précipite par 20 cc. d'acide acétique. L'oxime est essorée, lavée avec un peu d'eau et séchée à 50-60°. Elle fond à 140-141° et s'altère assez rapidement en vase clos. Rendement 10 gr. 5 à 11 gr.

Pour la réduction, on procède de la façon suivante :

	Benzophénone-oxime.....	10 grammes.
et	Alcool.....	40 cc.

sont chauffés à 50° dans un petit matras à parois épaisses, muni d'un tube réfrigérant. On introduit alors dans la liqueur, peu à peu 250 gr. d'amalgame de sodium à 2,5 p. 100[1], en ayant

1. Pour préparer de l'amalgame de sodium, il est commode d'opérer comme suit : Dans un grand creuset en terre réfractaire, muni de son couvercle et placé sur un fourneau, on introduit une certaine quantité de mercure, 1 kilogramme par exemple. On chauffe alors progressivement le creuset, de façon à atteindre une température un peu inférieure à 360°. On a pesé d'autre part approximativement la quantité de sodium nécessaire pour faire un amalgame de concentration déterminée.

soin de maintenir la liqueur constamment acide par des additions fréquentes d'acide acétique. Pour éviter une décomposition trop rapide et sans effet utile de l'amalgame, il sera bon d'agiter le moins possible le ballon immédiatement après l'introduction de chaque portion. Au bout d'un certain temps, l'acétate de soude formé commence à cristalliser; on le redissoudra en ajoutant un peu d'alcool.

Quand tout l'amalgame a été employé, on chauffe plus fortement, on dilue et on décante la solution dans un litre d'eau en ayant soin de rincer le mercure. Dans ces conditions, il se reprécipite un peu de benzophénone régénérée. On filtre après 1 heure, puis on précipite la base par un excès de soude et on l'isole en épuisant par la ligroïne légère (100 cc). La solution ligroïnique est abandonnée à l'évaporation spontanée dans une grande capsule; elle laisse un résidu huileux qui fixe énergiquement l'acide carbonique de l'air en se transformant en un *carbamate solide* $[(C^6H^5)^2CH.AzH^2]^2CO^2$, qui fond à 91°. Rendement 8 à 9 gr.

Ce carbamate étant dissous à chaud dans 500 cc. d'eau et 20 cc. d'acide chlorhydrique, se transforme dans le *chlorhydrate* correspondant qui cristallise en belles aiguilles blanches décomposables vers 270°. Rendement 8 à 9 gr.

La *benzhydrylamine* libre est peu soluble dans l'eau; elle bout à 288°-289°; son chlorhydrate est très peu soluble. [Goldschmidt, *D. Chem. G.*, **19**, 3232].

Réduction par l'acide iodhydrique et le phosphore rouge. Préparation du diphénylméthane C^6H^5-CH^2-C^6H^5.

Ce composé s'obtient par réduction de la benzophénone,

Ce sodium est alors découpé et pesé rapidement, puis projeté dans le mercure chaud au moyen d'une pince en nickel, tandis que de l'autre main on soulève et referme rapidement le couvercle du creuset. Si le mercure est à la température voulue, chaque fragment de sodium doit provoquer une incandescence assez vive accompagnée d'un crépitement assez violent. Dès qu'on a commencé l'opération, on éteint le fourneau, car la chaleur dégagée par la combinaison suffit à maintenir la température convenable. Tout le sodium ayant été introduit, on laisse refroidir quelque peu, puis on coule le contenu du creuset dans un mortier en fer sec et propre que l'on secoue énergiquement jusqu'à solidification de son contenu. On obtient dans ces conditions un amalgame fibreux qu'on concasse facilement et qu'on enflaconne encore chaud dans un récipient sec. L'amalgame de mercure doit être employé peu de temps après sa préparation.

suivant l'équation :

$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}C^6H^5 + 4HI = H^2O + 4I + C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5.$$

L'addition de phosphore rouge a pour but de diminuer la quantité d'acide iodhydrique à mettre en œuvre. Ce réactif est en effet constamment régénéré, comme l'indique l'équation suivante :

$$P + 3I + 3H^2O = PO^3H^3 + 3HI.$$

On prépare un tube scellé contenant

Benzophénone.....	20 grammes.
Phosphore rouge.....	4,4 —
Acide iodhydrique bouillant à 127°.	24 —

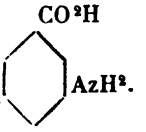
et on chauffe ce tube pendant 9 heures à 180°-200°. Après refroidissement complet, le tube, à l'intérieur duquel s'exerce une assez forte pression d'hydrogène, est ouvert avec les précautions usitées.

Le contenu est versé dans l'eau et la couche huileuse surnageante est rassemblée avec 100 cc. d'éther. La solution éthérée est lavée avec une solution étendue de soude, puis à l'eau et enfin séchée sur du chlorure de calcium. On chasse alors l'éther par distillation au bain-marie et on fractionne le résidu dans un petit ballon. La fraction passant à 259-262° est constituée par le diphénylméthane qui cristallise par refroidissement et fond à 25°. Le rendement est de 14 grammes, soit 76 p. 100 du rendement théorique.

Le diphénylméthane se présente sous la forme d'une masse cristallisée incolore ou légèrement jaunâtre, à odeur d'orange. Il fond à 26°, bout à 260-261° sous 760 mm. [Graebe, *D. chem. G.*, 7, 1624].

Réduction par le chlorure stanneux.

Préparation de l'acide chloro-5-amino-2-benzoïque,



Cet acide peut être obtenu avec un rendement médiocre en traitant l'acide chloronitré correspondant par le protochlorure d'étain :

$$2C^6H^4{<}^{Cl}_{AzO^2} + 4SnCl^2 + 10HCl =$$

$$\left[C^6H^4{<}^{Cl}_{AzH^2}, HCl\right]^2 SnCl^4 + 3SnCl^4 + 4H^2O.$$

Dans un ballon de 250 cc. on introduit :

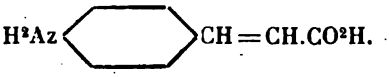
Acide chloro-5-nitro-2-benzoïque..	10 grammes.
Chlorure stanneux pur.....	38 —
Acide chlorhydrique pur (d = 1,19).	38 cc.
Chlorure de platine[1].....	1 ou 2 gouttes.

Le matras est alors chauffé avec précaution au bain-marie; lorsque la température a atteint 70-80°, une réaction assez vive se manifeste et le liquide se met à bouillir. On continue à chauffer au bain-marie pendant une heure, puis on dilue à 1 500 cc. et on fait passer dans la liqueur bouillante un courant d'hydrogène sulfuré tant qu'il se précipite du sulfure d'étain. Après refroidissement, on essore le sulfure sur une grande plaque de Büchner, et on le lave en le faisant bouillir plusieurs fois avec 400-500 cc. d'eau. Les divers liquides sont ensuite évaporés au bain-marie jusqu'à commencement de cristallisation, puis le résidu est dilué à 1 500 cmc. et traité de nouveau par l'hydrogène sulfuré. Ce traitement sera répété jusqu'à élimination complète de l'étain. Finalement on évapore une dernière fois et on précipite l'acide aminé par une solution concentrée d'acétate de soude.

Au bout de 12 heures on essore, on lave avec un peu d'eau, on sèche à l'étuve à 100° et on fait cristalliser le produit dans l'alcool aqueux. Rendement 3 à 4 grammes.

L'acide chloro-5-anthranilique se présente sous la forme de petites aiguilles blanches fusibles à 212°. Il est assez soluble dans l'alcool froid et fournit de la p-chloraniline quand on le chauffe au-dessus de son point de fusion [Hubner, *Ann. chem.*, **222**, 95].

Réduction par le sulfate ferreux.
Préparation de l'acide para-amino-cinnamique,



L'acide p-aminocinnamique sera obtenu en faisant réagir sur l'acide nitré le sulfate ferreux en présence d'ammoniaque :

$$AzO^2.C^6H^4.CH=CH.CO^2H + 6Fe(OH)^2 + 4H^2O$$
$$= AzH^2C^6H^4.CH=CH.CO^2H + 6Fe(OH)^3.$$

1. L'addition de chlorure de platine a pour effet de régulariser la réaction en facilitant l'amorçage.

On introduit dans un ballon de 1 000 cmc.

Acide p-nitrocinnamique.....	30	grammes.
Eau.....	200	cc.
Ammoniaque pure.....	80	cc.

D'autre part, on ajoute

Ammoniaque.....	200	grammes.

à une dissolution de

Sulfate ferreux.....	270	grammes.
dans Eau.....	750	—

Cette dernière liqueur est chauffée au bain de sel dans un ballon de 2000 cmc.; on y verse alors, d'un seul coup et en agitant, la solution bouillante d'acide p-nitrocinnamique, on chauffe encore au bain-marie pendant 10 minutes et on laisse refroidir. Il se précipite dans ces conditions un hydrate ferroso-ferrique noirâtre pulvérulent que l'on sépare avec la plus grande facilité par essorage sur une grande plaque de Büchner; la liqueur claire qui ne doit plus renfermer de fer est additionnée d'un léger excès d'acide acétique. L'acide aminé se sépare sous la forme de petites aiguilles jaunes parfaitement pures qu'on essore après 2 heures de repos, qu'on lave avec un peu d'eau froide et qu'on sèche dans le vide. Rendement 12 à 15 grammes.

L'acide p-aminocinnamique fond vers 175-176° en se décomposant; il est soluble dans l'eau chaude et les liquides organiques, mais les cristallisations par refroidissement ne sont pas à recommander à cause de l'altérabilité du produit [Gabriel, *D. chem. G.*, **15**, 2 299].

Réduction par les sulfures alcalins.

A. Préparation de la m-nitraniline, $C^6H^4 < \begin{matrix} AzH^2 \\ AzO^2 \end{matrix}$.

Pour préparer ce composé, on soumet le m-dinitrobenzène à l'action de l'hydrogène sulfuré en présence d'ammoniaque alcoolique :

$$C^6H^4 < \begin{matrix} AzO^2 \\ AzO^2 \end{matrix} + 3H^2S = C^6H^4 < \begin{matrix} AzH^2 \\ AzO^2 \end{matrix} + 2H^2O + 3S.$$

La réduction se fait dans un ballon de 1 000 cc., fermé par un bouchon à 2 trous que traversent un tube adducteur plongeant jusqu'au fond du ballon et une allonge recourbée à laquelle on adapte un réfrigérant ascendant. On introduit dans le ballon :

Alcool à 80 p. 100.....	150	grammes.
m-Dinitrobenzène.....	40	—
Ammoniaque aqueuse saturée à 0°..	30	—

Le mélange est ensuite saturé à froid de gaz sulfhydrique, ce qui provoque la dissolution progressive du dérivé nitré. La saturation étant complète, on arrête le courant gazeux, et on chauffe doucement au bain-marie pendant 3 ou 4 heures. Dans ces conditions il se dépose une certaine quantité de soufre, tandis que le réfrigérant se tapisse de cristaux de sulfure d'ammonium. On laisse refroidir, on rajoute

Ammoniaque saturée..... 10 cc.

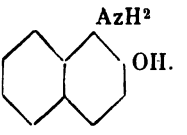
on sature de nouveau de gaz sulfhydrique puis on chauffe et on recommence une troisième fois le même traitement.

Le contenu du ballon est ensuite versé dans un litre d'eau froide. Le précipité, qui est constitué par un mélange de nitraniline et de soufre est essoré, lavé à l'eau, puis épuisé à diverses reprises par de l'acide chlorhydrique à 15 p. 100 bouillant. Les liqueurs acides sont réunies, concentrées au bain-marie à 200 cc., et le résidu filtré est précipité par l'ammoniaque concentrée.

La base se précipite sous la forme de flocons jaunâtres qu'on essore, qu'on lave avec un peu d'eau et qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool dilué ou dans l'eau bouillante. Rendement : 24 à 25 grammes.

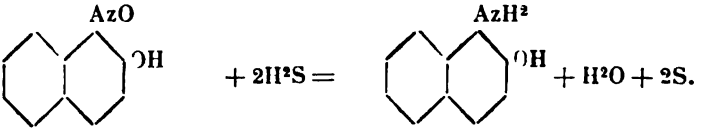
La m-nitraniline cristallise en lamelles jaunes fusibles à 114°; elle bout à 285° et se dissout dans environ 1 000 parties d'eau froide. [Muspratt et Hoffmann, *Ann. Chem.*, **57**, 215; Beilstein et Kurbatow, *Ann. Chem.*, **176**, 44.]

B. Préparation de l'amino-β-naphtol,



Ce composé peut s'obtenir en réduisant le nitroso-β-naphtol

par l'hydrogène sulfuré en présence de soude;



Dans un ballon de 1 litre on introduit

Nitrosonaphtol sodé.....	30 grammes
Lessive de soude à 10 p. 100...	150 cc.

Le nitrosonaphtol sodé doit avoir été finement pulvérisé; on agite vivement de manière à bien émulsionner la masse. On chauffe sur une toile métallique, sans atteindre l'ébullition, puis on fait passer, pendant plusieurs heures, un rapide courant d'hydrogène sulfuré. Quand la réduction est achevée, l'aminonaphtol se précipite sous la forme de petits cristaux blancs. Dès que le dépôt n'augmente plus, on filtre, on lave avec un peu d'eau et on dissout le précipité dans l'acide chlorhydrique dilué bouillant. On n'a plus qu'à filtrer pour éliminer le soufre.

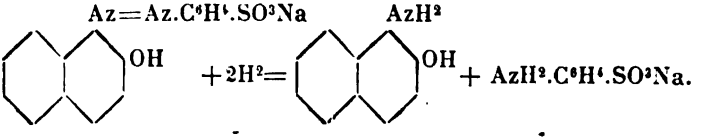
Le *chlorhydrate d'amino-β-naphtol* cristallise en aiguilles blanches solubles dans l'eau et dans l'alcool bouillant, peu solubles dans l'alcool dilué.

L'amino β-naphtol lui-même est très oxydable. On l'obtiendra à l'état de pureté en sursaturant par le carbonate de sodium une solution aqueuse du chlorhydrate, et en épuisant le produit par l'éther. Il cristallise en paillettes rosées peu solubles dans l'eau [Groves, *Chem. Soc.*, **45**, 295; Lagodzinski et Hardine, *D. chem. G.*, **27**, 3076].

Réduction par l'hydrosulfite de sodium.

Préparation de l'amino-β-naphtol, $C^{10}H^6\begin{cases}AzH^2\\OH\end{cases}$ **(2e méthode).**

L'amino-β-naphtol peut être obtenu plus facilement à partir de l'orangé II au moyen de l'hydrosulfite de sodium. Il se fait en même temps du sulfanilate de sodium :



A une solution bouillante et claire de

Orangé II..... 15 grammes.

dans Eau..... 150 cc.

on ajoute par petites portions une dissolution aqueuse concentrée et préparée récemment de :

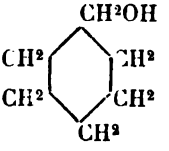
Hydrosulfite de sodium..... Q. S.[1]

La liqueur est maintenue à une douce ébullition. On cesse d'ajouter du réactif quand la teinte rouge a passé au jaune paille, puis on laisse refroidir. L'amino-naphtol achève de se déposer sous la forme de paillettes blanchâtres qu'on essore, qu'on lave avec un peu d'eau et qu'on sèche dans le vide. Rendement 4 grammes environ [Grandmougin, *D. Chem. G.*, **37**, 2495].

II. Exemples de réductions en milieu neutre.

Réduction catalytique par l'hydrogène en présence de nickel.

A. Préparation du cyclohexanol,



Le cyclohexanol s'obtient avec la plus grande facilité en faisant passer du phénol sur du nickel réduit dans un courant d'hydrogène :

$$C^6H^5.OH + H^6 = C^6H^{11}OH.$$

Il se forme en même temps un peu de cyclohexanone, de cyclohexène et d'eau :

$$C^6H^{11}OH = H^2 + C^6H^{10}O$$
$$C^6H^{11}OH = H^2O + C^6H^{10}$$

L'opération peut être effectuée dans des appareils de forme très variée, selon le mode de chauffage (gaz ou électricité) dont on dispose. Nous décrirons ici le dispositif que nous employons depuis plusieurs années et qui fournit d'excellents résultats.

Appareil à réduction. — La partie essentielle de cet appareil est constituée par un bain d'huile cylindrique en cuivre, qui est maintenu dans une position inclinée de 30° environ par

1. L'hydrosulfite de sodium commercial s'altère avec le temps, surtout lorsqu'il a été transvasé. La quantité à employer ne peut donc être indiquée exactement.

une enveloppe de tôle *f* qui entoure complètement le cylindre sauf à ses extrémités; au-dessous du cylindre est fixée une quadruple rangée de brûleurs. Le bain d'huile est traversé de part en part par deux tubes de cuivre de 16 à 18 mm. de diamètre intérieur; entre ces deux tubes s'en trouve un troisième de longueur moindre, qui est fermé à sa partie inférieure et dans lequel s'engage la tige d'un régulateur bimétallique R.

Enfin, un quatrième tube plus étroit et également fermé, est disposé au-dessus du précédent et parallèlement à lui; il sert de gaine à un thermomètre *t* qui indiquera la température du bain. Les deux premiers tubes sont destinés à maintenir les tubes de verre dans lesquels se fera la réduction; ceux-ci seront garnis de ponce imprégnée d'oxyde ou de nitrate de nickel et préparée comme il sera dit plus loin. Leur extrémité inférieure est entourée d'un bouchon de liège auquel on adapte, par l'intermédiaire d'une allonge recourbée, un réfrigérant descendant. L'orifice supérieur de chaque tube est fermé par un bouchon également en liège que traverse le tube adducteur d'hydrogène pur.

L'huile du bain doit avoir été cuite au préalable pendant plusieurs heures à 250-300°; on en introduira une quantité inférieure de 1/15e environ au volume du cylindre.

Appareil à hydrogène. — Le générateur le plus pratique est la bombe d'hydrogène comprimé. A défaut de ce dispositif, on se servira de deux appareils Deville ou Gasnier, H, H_1, dont l'un aura une capacité de 10 litres au moins et qui seront montés en dérivation de façon à pouvoir se remplacer mutuellement en cas d'obstruction ou d'épuisement du zinc. Le plus grand de ces deux appareils devra de plus pouvoir être vidangé sans interruption du courant gazeux; on réalisera facilement cette condition en adoptant un dispositif analogue à celui de la figure 40.

Les deux générateurs seront chargés avec du zinc pur et de l'acide sulfurique pur et froid, dilué préalablement à 6 volumes.

Quelle que soit sa provenance, l'hydrogène devra être soumis à une purification rigoureuse, car la plus petite trace de composés halogénés, sulfurés, phosphorés ou arséniés, diminue ou détruit l'activité catalytique du nickel. On fera donc passer le gaz successivement dans des laveurs à potasse *l*, à permanganate [1], *l'*, à acide sulfurique concentré, puis sur une

1. Dans la figure 40 le laveur à permanganate est muni d'un tube à brome à longue tige *k'* et d'un robinet; on peut ainsi renouveler son contenu sans introduire d'air dans l'appareil.

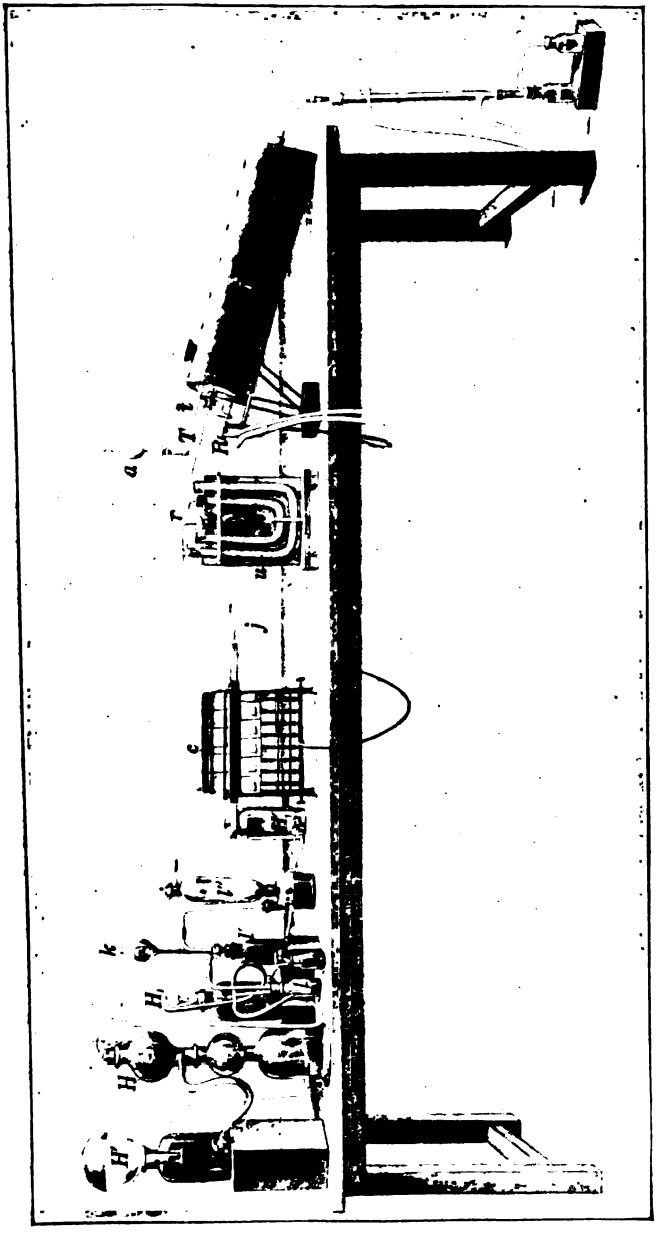


Fig. 40. — Appareil servant aux réductions catalytiques.
Pour plus de clarté, on n'a représenté sur la figure qu'un seul tube à réduction avec ses accessoires.

colonne de ponce sulfurique *l''*, sur du cuivre en tournure qui sera chauffé dans un tube de verre ou de porcelaine vernissée sur une grille à combustion *c*, et enfin dans des tubes en U, *u*,*u* renfermant de la potasse fondue[2].

On intercalera entre ces derniers et le tube à cuivre un barbotteur *b* à acide sulfurique concentré muni d'un robinet, qui permettra de régler le courant d'hydrogène et de se rendre compte de sa vitesse avant son passage dans l'appareil à réduction. Le dernier tube à potasse est relié au tube à réduction par un tube recourbé sur lequel on a soudé un fragment de tube à entonnoir; ce dernier est fermé par un bouchon de liège que traverse la pointe effilée d'une ampoule à brome *a*. Quant aux autres parties de l'appareil elles sont réunies soit par des bouchons de liège, soit par de petits tubes de plomb *j* fixés sur le verre au moyen de mastic Golaz.

On devra s'assurer de l'étanchéité parfaite de l'appareil.

Préparation de la ponce au nickel. — On choisit de la ponce fine telle que celle qui sert pour les tubes absorbeurs des combustions, on la calcine au moufle, et on la malaxe ensuite avec une bouillie d'eau et d'oxyde de nickel précipité chimiquement pur. Quand la ponce est bien imprégnée d'oxyde, on dessèche la masse au bain-marie dans une capsule, puis à l'étuve à 150°; on la secoue ensuite sur une toile de cuivre de façon à éliminer la poudre non adhérente et on l'introduit dans le tube à réduction en la maintenant au moyen de 2 tampons de coton de verre qui devront se trouver à 5 cm. au moins des extrémités du bain d'huile.

On peut également imbiber la ponce d'une solution saturée de nitrate de nickel, chasser l'excès d'eau au bain-marie puis à 150° à l'étuve, et procéder ensuite comme avec l'oxyde, après toutefois avoir divisé les grumeaux qui se sont formés. Cette ponce au nitrate étant très hygroscopique, doit être conservée dans un flacon bien bouché.

Les cannes de verre servant à préparer les tubes à réduction devront avoir un diamètre presque égal à celui des tubes de cuivre du bain; on choisira de préférence du verre de Bohême à parois minces, dont la longueur dépassera de 20 cm. celle du cylindre.

Pour réduire la ponce à l'oxyde ou au nitrate, on procédera

2. L'appareil représenté sur la figure 40 est construit de telle façon que le courant d'hydrogène se divise et qu'il alimente ainsi les deux tubes à réduction qui fonctionnent indépendamment l'un de l'autre.

de la même façon : l'appareil étant monté et rempli d'hydrogène, on commence par chauffer le tube à cuivre au rouge sombre, puis on allume la rampe à gaz du bain et on élève progressivement la température jusqu'à 300° [1]. Le nickel se réduit peu à peu et il se dégage des quantités notables de vapeur d'eau et de vapeurs nitreuses dans le cas du nitrate; lorsque ces phénomènes cessent de se produire, la réduction est terminée, mais il est bon néanmoins de continuer à faire passer le courant gazeux pendant quelques heures encore. On éteint ensuite la rampe à gaz, on ferme hermétiquement l'extrémité inférieure des réfrigérants et on laisse refroidir l'appareil, le générateur d'hydrogène restant sous pression. La grille à cuivre ne doit être éteinte que lorsque l'équilibre est rétabli. L'appareil est alors prêt à fonctionner.

Marche de l'opération. — L'appareil étant sous pression d'hydrogène, on commence par chauffer le tube à cuivre un peu au delà du rouge sombre, puis on débouche l'extrémité des réfrigérants auxquels on adapte un récipient clos et muni d'un tube abducteur plongeant dans un petit flacon plein d'eau. On allume ensuite la rampe du bain et on règle la température de façon à la maintenir entre 175 et 180°, c'est-à-dire un peu au-dessous du point d'ébullition du phénol. Enfin, on ralentit sensiblement la vitesse du gaz au moyen des robinets de réglage et on introduit dans les ampoules du phénol pur que l'on maintient liquide en l'additionnant d'une petite quantité de cyclohexanol.

On laisse alors couler très lentement le phénol qui est entraîné dans le tube à nickel, grâce à l'inclinaison de l'appareil. La réaction ne commence pas immédiatement; en effet il semble que le nickel doive s'activer peu à peu et que son pouvoir catalytique ne se développe qu'au bout de quelque temps. Peu à peu, on constate que le dégagement d'hydrogène diminue à l'extrémité du réfrigérant, puis il cesse complètement; on ouvre alors un peu le robinet R, de façon à revenir à la vitesse primitive (1 à 2 bulles par seconde), puis on accélère un peu l'écoulement du phénol. De nouveau l'absorption du gaz devient plus complète, et on arrive ainsi, au bout de quelques heures en augmentant successivement l'arrivée de l'hydrogène et celle du phénol, à obtenir l'effet maximum du tube à nickel.

1. Pour certaines réductions, il est préférable de réduire la ponce à des températures plus basses; l'opération est alors plus longue (Godchot, *Bull. Soc. Chim.*, (4), **1**, 830).

Ce maximum est atteint lorsqu'un afflux plus considérable de liquide provoque une diminution dans l'absorption; on rétablit alors la vitesse d'écoulement précédente, et l'on continue l'opération en veillant à la régularité du courant gazeux. En marche normale il doit toujours se dégager environ 1 bulle de gaz par seconde à l'extrémité de l'appareil. Chaque tube doit être réglé séparément.

Lorsqu'on veut interrompre l'opération, on commence par arrêter l'introduction du phénol, et on continue à faire passer le gaz jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'absorption sensible, ce qui exige environ 1/4 d'heure. On détache alors le récipient qui est adapté au réfrigérant, on ferme ce dernier et on procède quant au reste comme il a été dit plus haut.

Traitement du produit. — Le produit brut d'une opération bien conduite renferme de 80 à 85 p. 100 de cyclohexanol, de 10 à 15 p. 100 de phénol et des traces d'eau, de cyclohexène et de cyclohexanone. Pour en retirer le cyclohexanol, il suffit de fractionner le mélange très lentement avec un Le Bel à 4 boules. Après élimination de l'eau et du cyclohexène, il passe quelques gouttes de cyclohexanone (vers 152-156°), puis de 158 à 162° du cyclohexanol sensiblement pur, qui ne réduit pas le permanganate (absence de phénol) et fond vers 10°. Les queues de distillation renferment encore un peu de cyclohexanol et du phénol, et elles peuvent servir pour une nouvelle opération.

Si l'on veut obtenir du cyclohexanol rigoureusement pur, on dissoudra la portion 158-162° dans 3 ou 4 volumes de benzène, on agitera la solution benzénique avec un peu de soude, on la séchera sur du carbonate de potasse anhydre et on rectifiera de nouveau.

Le rendement obtenu dans cette opération dépend principalement de la pureté de l'hydrogène, du phénol et du nickel; il semble croître avec le diamètre du tube, mais il paraît indépendant de la longueur de ce dernier, à partir d'une certaine limite. L'appareil que nous venons de décrire nous a fourni dans les meilleures conditions 15 gr. de cyclohexanol par tube et par heure. [Sabatier et Senderens, *Ann. Ph. Ch.* (8), **4**, 372; Freundler, *Bull. Soc. Chim.*, (3), **35**, 541].

Le cyclohexanol se présente sous la forme d'un liquide incolore, d'odeur agréable, qui se solidifie à basse température et fond alors vers 18°. Il est un peu soluble dans l'eau et bout à 161°.

B. Préparation de l'alcool butylique secondaire, $CH^3.CH^2.CHOH.CH^3$.

Cet alcool se prépare par un procédé analogue au précédent, à partir de la méthyléthylcétone :

$$CH^3.CH^2.CO.CH^3 + H^2 = CH^3.CH^2.CHOH.CH^3.$$

Le mode opératoire est rigoureusement le même à cela près que la réduction s'effectue vers 140° et qu'elle fournit des rendements bien moins bons. On ne transforme guère que 40 p. 100 de la cétone en alcool, et encore est-il nécessaire d'opérer très lentement.

Pour séparer l'alcool de l'excès de cétone, on soumettra le produit à une série de fractionnements très serrés. Au 4e tour, on isolera une certaine quantité d'alcool butylique secondaire bouillant à 98-99°,5, et suffisamment pur pour pouvoir être employé tel quel.

L'alcool butylique secondaire est liquide et bout à 99-99°5, sous la pression normale; il est très soluble dans l'eau et dans les liquides organiques et possède une odeur assez fine [Freundler et Damond, *Bull. Soc. Chim.*, (3), **35**, 107].

Réduction par la poudre de zinc. Préparation de la phénylhydroxylamine, $C^6H^5.AzH.OH$.

Ce composé s'obtient en réduisant le nitrobenzène par la poudre de zinc en solution alcoolique et en présence d'un peu de chlorure de calcium; ce dernier sert de catalyseur et de plus, il se combine à l'oxyde de zinc en formant une sorte de combinaison grenue qu'il est facile d'essorer. La réaction peut s'écrire :

$$C^6H^5.AzO^2 + 2H^2 = H^2O + C^6H^5.AzHOH.$$

Il se forme en même temps un peu d'aniline et d'azoxybenzène.

On introduit dans un ballon de 500 cc. muni d'un réfrigérant ascendant.

Alcool à 96°.....	160	cc.
Eau.....	90	cc.
Nitrobenzène.....	60	grammes.
Chlorure de calcium anhydre.	6	—

puis on chauffe le tout sur un bain-marie de façon à provoquer

une légère ébullition. On cesse alors de chauffer et on projette en 10 fois

Poudre de zinc tamisée titrant
70 p. 100 environ..... 75 grammes.

en débouchant et rebouchant rapidement le ballon. Chaque addition de zinc doit provoquer une effervescence assez vive qui se calme après quelques minutes; il ne faut cependant pas attendre que l'ébullition ait complètement cessé pour introduire une nouvelle portion. Quand tout le zinc est ajouté, on chauffe encore 5 minutes, puis on refroidit rapidement dans un courant d'eau, on essore l'oxyde de zinc sur un Büchner et on le lave 2 ou 3 fois avec 50 cc. d'alcool.

La liqueur qui possède une teinte orangée est immédiatement transvasée dans un ballon et l'alcool est distillé aussi vite que possible au bain de sel. Le résidu est refroidi, additionné de 100 à 150 cmc. de ligroïne légère (Eb. 60-80°) et entouré d'un mélange réfrigérant; au bout de quelques minutes, la phénylhydroxylamine commence à se séparer sous la forme d'un magma cristallin, tandis que l'azoxybenzène reste dissous dans la ligroïne. Au bout d'une heure on essore, on lave l'hydroxylamine avec un peu d'éther de pétrole jusqu'à ce qu'elle soit tout à fait blanche, puis on l'écrase sur une assiette poreuse et on la sèche pendant quelques heures dans le vide. Rendement 24 grammes. La phénylhydroxylamine ainsi préparée est pratiquement pure; on peut, si l'on veut, la faire recristalliser dans un peu de benzène tiède, mais cette purification comporte des pertes notables. On l'obtient alors sous la forme d'aiguilles blanches qui fondent à 80° et qui sont douées d'un pouvoir réducteur énergique [Wohl, *D. Chem. G.*, **27**, 1434].

Réduction par l'amalgame d'aluminium.

Préparation de l'éther aminopyromucique, $C^4H^2O\begin{cases}AzH^2\\CO^2C^2H^5\end{cases}$.

Ce dérivé s'obtient assez facilement en soumettant l'éther nitré à l'action de l'amalgame d'aluminium :

$$C^4H^2O\begin{cases}AzO^2\\CO^2C^2H^5\end{cases} + 2Al + 4H^2O = Al^2(OH)^6 + C^4H^2O\begin{cases}AzH^2\\CO^2C^2H^5\end{cases}.$$

Dans un ballon de 1000 cc., on introduit :

Nitropyromucate d'éthyle.....	30 grammes.
Alcool à 96 p. 100.....	150 cc.
Éther.....	500 cc.

On agite pour faciliter la dissolution, puis on ajoute :

Aluminium amalgamé [1]..... 10 grammes.

La réduction commence aussitôt, le liquide tend à s'échauffer notablement et l'on doit plonger le ballon dans l'eau froide. Au bout de 12 heures environ, l'opération est terminée. On sépare l'alumine formée en essorant à la trompe, on la lave 2 ou 3 fois à l'éther et l'on distille au bain-marie les solutions éthérées. Le résidu, constitué par l'éther aminé, cristallise par refroidissement.

On le purifie par quelques cristallisations dans un mélange de 3 volumes de benzène avec 1 volume d'alcool à 96 p. 100.

Le rendement est de 52 p. 100 du rendement théorique.

L'aminopyromucate d'éthyle cristallise en petits prismes blancs fusibles à 95°. Il est assez soluble dans l'eau bouillante, très peu soluble dans l'eau froide, soluble dans tous les solvants organiques, la ligroïne exceptée; il est peu soluble dans le benzène froid [Marquis, *Ann. Ch. Ph.*, (8) **4**, 265].

III. Exemples de réductions en milieu alcalin.

Réduction par le sodium.

A. Préparation de l'alcool isopropylique, $CH^3.CHOH.CH^3$.

Cet alcool s'obtient en même temps qu'une certaine quantité de pinacone $(CH^3)^2.C(OH).C(OH)(CH^3)^2$ en réduisant l'acétone ordinaire par le sodium en présence de carbonate de potassium :

$$CH^3CO.CH^3 + 2Na + 2H^2O = 2NaOH + CH^3.CHOH.CH^3.$$

On prendra :

Acétone..... 300 grammes.
Sodium..... 100 —

On disposera dans un grand cristallisoir contenant de l'eau froide six fioles à fond plat, de 250 centimètres cubes, que l'on

1. Ce réactif est préparé de la façon suivante. On découpe en copeaux de 2 à 3 millimètres de largeur et de 35 à 40 millimètres de longueur, une feuille d'aluminium épaisse d'environ 0 mm. 5. La quantité à utiliser étant placée dans un verre à pied, on décape avec de la soude à 1 p. 100, on lave ensuite à l'eau abondamment et l'on recouvre d'une solution de chlorure mercurique à 1 p. 100. Au bout de quelques minutes, on décante, on lave à l'eau, on décape de nouveau à la soude et on amalgame une dernière fois. L'aluminium amalgamé devient alors parfaitement brillant. On le lave abondamment à l'eau, puis à l'alcool et on l'utilise de suite. (Wislicenus et Kauffmann, *D. Chem. G.*, **28**, 1323).

maintiendra verticalement au moyen de colliers de plomb. Chaque fiole sera remplie aux 2/3 avec une solution concentrée de carbonate de potassium (marquant 36° B.), et on y versera 50 centimètres cubes d'acétone. L'acétone, presque insoluble dans le liquide alcalin, vient surnager. On introduit alors dans chaque fiole 20 grammes de sodium, en morceaux de la grosseur d'un pois, n'en ajoutant un nouveau que lorsque le précédent est complètement dissous. Le sodium, réagissant lentement sur la solution alcaline, fournit de l'hydrogène qui vient agir sur l'acétone. Lorsque l'opération est près de sa fin, le dégagement gazeux devient plus abondant. Quand tout le sodium a disparu, on réunit le contenu des six fioles dans un grand décanteur, et on sépare la couche supérieure, qui est constituée essentiellement par un mélange d'acétone, d'alcool isopropylique et de pinacone. On ajoute du carbonate de potassium sec, on laisse en contact pendant vingt-quatre heures, et on distille en séparant les portions bouillant au-dessous et au-dessus de 100°.

La première fraction, qui renferme surtout de l'alcool isopropylique et de l'acétone, est additionnée de chlorure de calcium sec pulvérisé. Cette substance forme avec l'alcool isopropylique comme avec l'acétone des combinaisons solides, mais la dernière se dissocie dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique. On triture donc dans un mortier le mélange d'alcool et d'acétone avec du chlorure de calcium, de façon à obtenir une pâte épaisse qui ne tarde pas à se solidifier complètement. On place le produit dans une capsule de porcelaine basse, et on l'abandonne dans le vide sous une cloche, au-dessus d'acide sulfurique. A plusieurs reprises on la reprend dans le mortier, on la triture, et on la replace dans le vide. On renouvelle cette opération tant que l'odeur de l'acétone se laisse percevoir. Alors on introduit le résidu dans une cornue de verre à laquelle on adapte un réfrigérant descendant et on chauffe au bain d'huile tant qu'il se condense du liquide au bec du réfrigérant. Le produit distillé est rectifié; la plus grande partie passe à 80-83°, et constitue l'alcool isopropylique pur.

C'est un liquide assez soluble dans l'eau, qui bout à 82-83° sous la pression normale.

La fraction bouillant au-dessus de 100° est agitée avec son volume d'eau bouillante. On filtre; il se dépose pendant le refroidissement des cristaux d'*hydrate de pinacone*. On essore ces cristaux à la trompe et on les chauffe dans un ballon; l'eau distille, il reste de la pinacone bouillant à 171-173°. Celle-ci cris-

tallise par le refroidissement en petites aiguilles fusibles à 39°.

[Friedel et Silva, *Bull. Soc. Chim.*, (2), **19**, 290; Linnemann, *Ann. Chim.*, **138**, 38].

B. Préparation de l'alcool heptylique normal, $C^6H^{13}.CH^2OH$.

L'alcool heptylique normal résulte de la réduction de l'heptylate de méthyle normal par le sodium et l'alcool absolu :

$$C^6H^{13}.COOCH^3 + 4Na + 2C^2H^5OH = C^6H^{13}.CH^2ONa + 3C^2H^5ONa$$

Dans un ballon de 2 000 centimètres cubes muni d'un puissant réfrigérant ascendant on place

Sodium..... 95 grammes

coupé en morceaux de la grosseur d'une noisette. Le bouchon de liège qui ferme le ballon porte une allonge large reliée à un réfrigérant, et un tube à brome par lequel on laisse couler une solution formée de

Heptylate de méthyle..... 100 grammes
Alcool absolu commercial..... 350 –

On introduit cette solution aussi rapidement que possible en veillant toutefois à ce que le réfrigérant ne s'engorge pas. Il se produit en effet une réaction assez vive, l'alcool entre en ébullition violente, le sodium fond en globules.

Quand toute la solution est ajoutée, la réaction se calme un peu à cause de la formation d'une couche d'éthylate qui entoure les morceaux de sodium.

On chauffe alors le ballon, au moyen d'un bain de chlorure de calcium, en maintenant une ébullition assez vive, jusqu'à ce que tout le sodium soit dissous. Il faut pour cela chauffer environ 6 à 8 heures, au cours desquelles on rajoutera de temps en temps un peu d'alcool absolu pour fluidifier la masse. La totalité de l'alcool ainsi rajouté s'élève à 200-250 centimètres cubes.

Tout le sodium étant dissous, on introduit avec précaution, par le tube à brome, 200 centimètres cubes d'eau, et l'on continue à chauffer pendant une heure, pour saponifier l'éther qui n'a pas été réduit.

L'appareil est alors démonté et le ballon disposé de façon à soumettre son contenu à un entraînement à la vapeur.

Il passe d'abord de l'alcool ordinaire, mélangé d'un peu d'alcool méthylique (fraction A), puis de l'eau et de l'alcool hep-

tylique (fraction B). On arrête l'entraînement lorsque une prise d'essai du distillat, saturée de carbonate de potassium solide, ne donne plus de gouttes huileuses.

La fraction A est séchée sur du carbonate de potassium, puis distillée lentement avec un bon rectificateur, de façon à séparer les alcools méthylique et éthylique. Le résidu, peu considérable, est formé d'alcool heptylique et sera joint à la fraction B.

Celle-ci est également saturée de carbonate de potassium, puis agitée avec de l'éther. On fera deux épuisements successifs avec chaque fois 200 centimètres cubes d'éther.

Les solutions éthérées, séchées à fond sur du carbonate de potassium bien anhydre, seront distillées lentement au bain-marie, avec un rectificateur, pour chasser l'éther. Le résidu sera fractionné dans un petit ballon, avec un Vigreux, en prenant ce qui passe à 173°-175° sous 757 millimètres. On aura ainsi 53 grammes d'alcool heptylique, soit 66 p. 100 du rendement théorique.

De la liqueur alcaline, résidu de l'entraînement à la vapeur, on pourra, par acidulation à l'acide sulfurique, retirer l'acide heptylique non réduit (environ 22 grammes).

L'alcool heptylique normal est un liquide incolore, très peu soluble dans l'eau, d'une odeur à la fois grasse et fruitée. Il bout à 175°5 (corr.) sous 755 millimètres (Bouveault et Blanc, *Bull. Soc. Chim.* (3), **31**, 669).

Réduction par l'amalgame de sodium.

Préparation de l'acide hydrocinnamique, $C^6H^5.CH^2.CH^2.CO^2H$.

Pour préparer cet acide, on soumet l'acide cinnamique à l'action de l'amalgame de sodium :

$$C^6H^5.CH=CH.CO^2H + H^2 = C^6H^5.CH^2.CH^2.CO^2H.$$

On introduit dans une conserve de 1 litre environ une solution de

Acide cinnamique..... 20 grammes,

dans

Eau..... 200 grammes,

en ajoutant de la soude caustique jusqu'à réaction faiblement alcaline, et l'on place la conserve dans une terrine en l'entourant d'eau froide. On ajoute ensuite peu à peu

Amalgame de sodium à 3-4 p. 100 fraîchement préparé .... 300 grammes,

en attendant pour faire une nouvelle addition que tout l'amalgame précédemment introduit soit décomposé. La réduction dure environ une journée.

Lorsque l'opération est terminée, on sépare la liqueur alcaline du mercure par décantation, et on sursature par l'acide chlorhydrique. L'acide phénylpropionique se précipite sous la forme d'une huile qui se solidifie bientôt par refroidissement.

On essore, on lave avec très peu d'eau, on sèche le produit dans le vide sur l'acide sulfurique, et on le distille très lentement une ou deux fois dans un petit ballon en recueillant la portion 275-280°; dans ces conditions, le peu d'acide cinnamique qui n'a pas été réduit est décomposé en styrolène et acide carbonique. Rendement 18 grammes.

Pour achever la purification de l'acide phénylpropionique, on peut le faire cristalliser dans un mélange de benzène et de ligroïne, il se présente alors sous la forme d'aiguilles blanches qui fondent à 49° et qui sont presque insolubles dans l'eau [Erlenmeyer et Alexejeff, *Ann. Chem.*, **121**, 375; **137**, 328; Gabriel et Zimmermann, *D. Chem. G.*, **13**, 1680].

Réduction par le zinc et la soude. Préparation de l'hydrazobenzène ou diphénylhydrazine symétrique $C^6H^5.AzH.AzH.C^6H^5$.

Ce composé s'obtient par réduction du nitrobenzène par la poudre de zinc en solution alcoolique et en présence de soude :

$$2\,C^6H^5.AzO^2 + 5H^2 = C^6H^5.AzH.AzH.C^6H^5 + 4H^2O.$$

On introduit dans un ballon de 1 litre, muni d'un réfrigérant ascendant, successivement

Nitrobenzène.....	50 grammes
Alcool à 90°.....	250 —
Lessive de soude ordinaire...	95 —

puis l'on chauffe le mélange dans un bain d'eau maintenu à 80°. On ajoute alors par très petites portions de la poudre de zinc, en agitant énergiquement le ballon, et en attendant pour faire une nouvelle addition que l'effervescence se soit calmée.

La réaction est terminée lorsque la liqueur est décolorée. On filtre alors, on refroidit rapidement la liqueur, et l'on essore le précipité de diphénylhydrazine en évitant autant que possible l'accès de l'air. Le précipité est purifié par une ou deux cristallisations dans de l'alcool bouillant, à travers lequel on a

fait passer au préalable quelques bulles d'anhydride sulfureux. Rendement, 60 p. 100.

La diphénylhydrazine symétrique cristallise en paillettes blanches, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther. Elle fond à 131° et rougit rapidement à l'air humide en se transformant en azobenzène.

Les acides minéraux transforment l'hydrazobenzène en sels de benzidine [Alexejeff, *Zeit. f. Chemie*, (2), 4, 497].

CHAPITRE VIII

OXYDATION

GÉNÉRALITÉS. — Les réactions d'oxydation sont encore plus variées que les réductions ; elles comprennent non seulement la fixation simple d'oxygène, l'élimination simple d'hydrogène, de soufre, etc., et le remplacement éventuel de ces éléments par de l'oxygène, mais encore la destruction partielle de la molécule carbonée avec séparation d'acide carbonique ou de produits plus complexes. Il n'est donc pas non plus possible de procéder ici à une classification méthodique et nous nous bornerons à énumérer les principaux agents d'oxydation et leurs applications. La seule remarque d'ordre général qui puisse être faite est celle-ci : il est indispensable de protéger les groupements fonctionnels altérables contre l'action destructrice des oxydants, en transformant la matière première en un dérivé immédiat, comme dans le cas de la chloruration et de la nitration.

Les agents d'oxydation les plus employés sont :

1° Les **agents catalytiques** tels que les *métaux réduits*, le *cuivre* en particulier, et certains *oxydes* ou *sels* comme l'*alumine* calcinée, la *silice*, le *phosphate d'alumine* $AlPO^4$; ces agents permettent de transformer assez facilement les alcools primaires et secondaires en aldéhydes et en cétones (Voy. *Cyclohexanone*, p. 220 et Ipatief, *D. Chem. G.*, **36**, 1990 ; Senderens, *Bull. Soc. Chim.*, (4), **1**, 695).

2° L'**air** (ou l'*oxygène*), qui est utilisé soit seul, soit en présence d'alcalis ou de certains sels (manganèse) ou encore de corps poreux (mousse de platine, amiante platinée), pour oxyder les alcools en aldéhydes, acides ou cétones (Ex. : *Aldéhyde formique*, Dict. de Wurtz, 2e suppl., t. **4**, p. 275), les dérivés organo-magnésiens en alcools ou en phénols (Ex. : *Phénol*, Bodroux, *Bull. Soc. Chim.*, (3), **31**, 34 ; *Cyclohexanol*, *Alcool benzylique*, Bouveault, *Bull. Soc. Chim.*, (3), **29**, 1052, 1053) ; les hydrazoïques en azoïques (Voy. *Azobenzène*, p. 221) et les hydroxylamines en azoxyques (Ex. : *Alcool o-azoxybenzylique*, Bamberger, *D. Chem. G.*, **36**, 837). — L'**ozone** commence à être fréquemment employé, soit à sec (Ex. : *Vanilline*, Otto et Verley, *D. R. P.* 97620), soit en présence d'eau, pour transformer les composés éthyléniques en aldéhydes ou cétones, la molécule étant rompue à la place de la double liaison (Voy. *Aldéhyde lévulique*, p. 222). — L'**eau oxygénée** est employée dans des cas très spéciaux, et généralement en présence d'alcali ; elle sert à préparer les peroxydes d'acides ou d'éthers oxydes (Ex. : *Peroxyde de benzoyle*. v. Pechmann et Vanino, *D. Chem. G.*, **27**, 1511), pour transformer les amines primaires, secon-

daires et tertiaires en hydroxylamines ou en oxamines (Ex. : *Pipéridylhydroxylamine*, Wolffenstein, *D. Chem. G.*, **25**, 277) et enfin en présence de sels ferriques pour dégrader certains composés de la classe des sucres (Ex. : *Arabinose* à partir du gluconate de calcium, Ruff, *D. Chem. G.*, **31**, 1575).

3° Certains **métalloïdes**, comme le chlore, le brome et l'iode sont employés comme oxydants soit à sec, soit en présence d'eau. Le *chlore* agit en général à la fois comme oxydant et chlorurant (Ex. : *Chloral* à partir de l'alcool, Trillat, *Bull. Soc. Chim.*, (3), **17**, 230), aussi est-il d'un usage restreint. Le *brome* sec ne sert guère que pour faire des oxydations indirectes, en ce sens qu'on peut bromer un composé saturé et éliminer ensuite de l'acide bromhydrique (*Voy.* CHAPITRE XII); l'*eau de brome* au contraire, est très employée dans le groupe des sucres pour transformer les aldoses en acides-alcools (Ex. : *Acide gluconique*, à partir du glucose, Kiliani, *D. Chem. G.*, **17**, 1298). L'*iode* sert à oxyder certains composés sulfurés, les mercaptans par exemple, qui fournissent des disulfures (Ex. : *Disulfure d'éthyle*, Kékulé et Linnemann, *Ann. Chem.*, **123**, 278); on l'utilise également en présence d'oxyde de mercure ou de nitrate d'argent pour oxyder les chaînes non saturées en créant des fonctions cétoniques ou aldéhydiques; mais l'oxydation est alors accompagnée d'une transposition moléculaire (Ex. : *Aldéhyde p-méthoxyhydratropique*, Bougault, *Bull. Soc. Chim.*, (3), **23**, 761; **25**, 447).

4° Les **oxydes et les peroxydes métalliques** sont d'un usage fréquent : L'*oxyde d'argent* précipité humide a été employé en présence d'eau et à chaud pour transformer certaines aldéhydes peu stables en acides (Ex. : *Acide méthylpyromucique*, Maquenne, *Ann. Ph. Ch.*, (6), **22**, 86); l'*oxyde d'argent ammoniacal* joue le même rôle, mais il est plus actif (Voy. *Acide anisique*, p. 223; voy. aussi *Acide dihydrobenzoïque*, Einhorn, *D. Chem. G.*, **26**, 454). L'*oxyde jaune de mercure* sert à désulfurer les thio-urées (Ex. : *Cyanamide*, à partir de la sulfo-urée, Baumann, *D. Chem. G.*, **6**, 1376) et à transformer les hydrazoïques en azoïques (Voy. *Azobenzène*, p. 224. Voy. aussi Willgerodt et Ferko, *J. prakt. Chem.*, (2), **37**, 352) et certaines hydrazones en tétrazones (Ex. : Oxydation de l'*hydrazone de l'aldéhyde benzoïque*, Minunni, *Gazz.*, **22**, 217). — L'*oxyde de cuivre*, utilisé presque toujours en solution alcaline (liqueur de Fehling), permet de passer des hydrazines aux carbures (Voy. *Dosage de la phénylhydrazine*, p. 224) et d'oxyder certaines aldéhydes. — Le *protoxyde de plomb* est employé par voie sèche pour éliminer de l'hydrogène dans des cas très particuliers (Ex. : *Acénaphtylène* à partir de l'acénaphtène, Blumenthal, *D. Chem. G.*, **7**, 1092); le *peroxyde* a été utilisé en présence d'acides acétique, sulfurique ou phosphorique pour transformer les α-oxy-acides en aldéhydes, par perte d'acide carbonique (Ex. : *Dialdéhyde subérique*, Bæyer, *D. Chem. G.*, **30**, 1963) ou pour oxyder les leucobases en carbinols (Ex. : *Tétraméthyldiaminodiphénylméthylcarbinol*, Trillat, *Bull. Soc. Chim.*, (3), **23**, 21). Le *bioxyde de manganèse* a été utilisé, soit seul à haute température, soit en présence d'eau ou d'acide sulfurique pour passer des carbures aromatiques substitués aux aldéhydes (Ex. : *Aldéhyde o-toluique*, Fournier, *C. R.*, **133**, 635) ou pour oxyder les dérivés anthraquinoniques (Ex. : *Hexaoxyanthraquinone* à partir de l'anthrachrysone, *D. R. P.* 68123). — Enfin, la *potasse fondante* réagit comme oxydant lorsqu'on soumet à son action les composés non saturés; ceux-ci sont scindés à l'endroit de la double liaison (Voy. *Acide pélargonique*, p. 226); elle est également

employée dans le groupe de l'anthracène pour créer des groupes OH, et en général pour transformer les dérivés sulfonés en corps polyphénoliques (Ex. : *Oxychrysazine* à partir de l'acide anthraquinonedisulfonique, Liebermann et Dehnst, *D. Chem. G.*, **12**, 1289. Voir aussi Graebe et Kraft. *D. Chem. G.*, **39**, 794).

5° Les **acides oxydants** comprenant : l'*acide azotique*, plus ou moins concentré, et dont les principales applications sont : l'oxydation des aldéhydes en acides (Voy. *Acide β-chloropropionique*, p. 226), la transformation des chaînes latérales des carbures aromatiques en groupements acides (Ex. : *Acide chloro-4-nitro-2-benzoïque* à partir du nitrochlorotoluène, Grohmann, *D. Chem. G.*, **24**, 3814) et l'oxydation des liaisons non saturées et des groupements cétoniques avec formation de produits acides (Ex. : *Acide azélaïque* à partir de l'acide ricinoléique, Derlon, *D. Chem. G.*, **31**, 1938; *acide adipique* à partir de la cyclohexanone, Bouveault, *communication particulière*). L'*acide chromique* CrO^3, s'emploie en solution dans l'acide acétique ou dans l'acide sulfurique pour transformer les chaînes latérales des noyaux aromatiques en carboxyles, (Ex. : *Acide durylique* à partir du durène, Gissmann, *Ann. Chem.*, **216**, 205), pour scinder les doubles liaisons (Ex. : *Oxydation de l'acide isolauronolique*, Blanc, *Ann. Ch. Ph.*, (7), **18**, 259), pour transformer les groupements CH^2 en groupements cétoniques ou quinoniques (Voy. *Anthraquinone*, p. 227) et enfin pour oxyder en les ouvrant certains noyaux hétérogènes (Voy. *Acide benzène-o-azobenzoïque* à partir du phénylindazol, Paal, *D. Chem.*, *G.* **24**, 3060). En solution dans l'anhydride acétique, l'acide chromique sert à transformer les homologues du toluène en diacétates d'aldéhydes (Ex. : *Tétracétate de la dialdéhyde téréphtalique*, Thiele et Winter, *Ann. Chem.*, **311**, 358). L'*acide sulfurique fumant* est employé comme oxydant dans l'industrie pour la préparation de certains dérivés anthracéniques et pour oxyder le naphtalène en acide phtalique. L'*acide azoteux* et l'*acide arsénique* sont utilisés pour des cas très particuliers.

6° Les **sels oxydants** sont assez nombreux. Les *sels ferriques* sont employés en solution aqueuse ou acétique pour transformer les hydroxylamines aromatiques en dérivés nitrosés (Ex. : *Nitrosobenzène*, Bamberger, *D. Chem. G.*, **27**, 1556) et les paradiamines, les paraminophénols ou les paradiphénols ou encore les orthodiphénols naphtaléniques en quinones (Ex. : *Thymoquinone* à partir de l'aminothymol, Armstrong, *D. Chem. G.*, **10**, 297. — *β-Naphtoquinone* à partir du dioxynaphtalène-1-2, Zincke, *Ann. Chem.*, **268**, 275). Les *sels mercuriques* et les *sels d'argent* servent principalement à oxyder certains composés sulfurés (Ex. : *Isosulfocyanate d'éthyle* à partir de l'éthylthiocarbamate d'éthylamine, W. Hoffmann, *D. Chem. G.*, **1**, 170). Les *nitrates de fer*, *de plomb ou de cuivre* ont comme unique application la préparation des aldéhydes aromatiques à partir des chlorures alcooliques (Ex. : *Aldéhyde benzoïque* à partir du chlorure de benzyle, p. 234). Le *permanganate* de potassium, est employé soit en solution aqueuse à 3,5 p. 100, soit en solution dans l'acétate d'éthyle ou l'acétone. Il sert principalement à transformer les aldéhydes aromatiques en acides (Ex. : *Acide pyromucique* à partir du furfurol, Volhard, *Ann. Chem.*, **261**, 379; Freundler, *Bull. Soc. Chim.*, (3), **17**, 610), et les alcools en acides (Ex. : *Acide isovalérique* à partir de l'alcool isoamylique, Fournier, *C. R.*, **144**, 331), à oxyder les chaînes latérales aromatiques en carboxyles (Voy. *Acide téréphtalique*, p. 228) et à scinder certains noyaux (Voy. *Acide β-méthyladipique*, p. 230). Le permanganate trans-

forme également à froid les composés éthyléniques en dérivés dihydroxylés (Voy. *Acide dioxystéarique*, p. 231). Dans toutes ces réactions, le permanganate réagit suivant l'équation :

$$2KMnO^4 = K^2O + MnO^2 + 3O$$

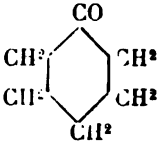
c'est-à-dire que l'oxydation se fait en milieu alcalin. Il est quelquefois nécessaire de neutraliser constamment cet alcali qui pourrait attaquer les autres groupements fonctionnels ; on opère alors en présence de sulfate de magnésie (Ex. : *Acide acétylanthranilique*, *D. R. P.*, 94 629). Enfin, le permanganate est utilisé aussi en solution azotique pour brûler certaines chaînes carbonées résistantes (Ex. : *Acide tétrabromotéréphtalique*, Rupp, *D. Chem. G.*, **29**, 1625). — Les *chromates et bichromates* sont employés en présence d'acide sulfurique ou acétique pour oxyder les alcools primaires et secondaires en aldéhydes ou cétones (Voy. *Aldéhyde isovalérique*, p. 232), les hydroxylamines aromatiques en dérivés nitrosés (Voy. *Nitrosobenzène*, p. 233) et pour la préparation des quinones à partir des amines (Ex. : *Quinone* à partir de l'aniline, Nietzki, *D. Chem. G.*, **19**, 1467) ; on se sert également des bichromates pour transformer les groupements CH^2 en groupements CO (Ex. : *Benzophénone* à partir du diphénylméthane, Zincke, *D. Chem. G.*, **4**, 510). Nous mentionnerons ici le *chlorure de chromyle*, dont l'emploi permet de préparer les aldéhydes aromatiques en partant des carbures substitués. (Ex. : *Aldéhyde benzoïque*, Etard, *Ann. Ph. Ch.*, (5), **22**, 225). Les *hypochlorites* et *hypobromites* sont appliqués dans la méthode d'Hoffmann à la transformation des amides en amines (Voy. *Méthylamine*, p. 275) ainsi qu'à l'oxydation des méthylcétones avec formation d'acide et élimination de chloroforme ou de bromoforme (Ex. : *Acide cinnamique* à partir de la benzylidène-acétone, Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning, *D. R. P.*, 21162, *D. Chem. G.*, **16**, 449). Les *ferricyanures* servent à transformer les hydrates d'alcoylpyridinium en pyridones (Ex. : *az-Méthyl-α-pyridone*, Decker, *J. prakt. Chem.*, (2), **47**, 29) et les hydroxylamines en dérivés nitrosés.

Enfin on emploie encore les persels, principalement les sels de l'acide monopersulfurique de Caro pour préparer des peroxydes organiques (Ex. : *Peroxyde d'acétone*, Baeyer et Villiger, *D. Chem. G.*, **32**, 3632 et **33**, 858) et pour transformer les amines aromatiques en dérivés nitrosés et en azoïques (Voy. *Nitrosobenzène*, p. 236).

Exemples d'oxydation.

Oxydation catalytique.

Préparation de la cyclohexanone,



La cyclohexanone s'obtient en déshydrogénant le cyclohexanol (voir p. 203) en le faisant passer sur du cuivre réduit chauffé à 300° :

$$C^6H^{12}O = C^6H^{10}O + H^2.$$

L'appareil qui sert à cette préparation est identique à celui qui a été décrit p. 203, à cette seule différence près que les tubes à réduction sont remplis de ponce au cuivre. Celle-ci est préparée en imprégnant de la ponce fine, préalablement calcinée, d'une solution très concentrée de nitrate de cuivre, et séchant ensuite à l'étuve à 120°. On réduit cette ponce dans les mêmes conditions que la ponce au nickel (page 206).

La réduction étant achevée, on règle l'appareil à hydrogène pour n'avoir plus qu'un courant extrêmement lent (1 bulle toutes les trois secondes environ) puis on chauffe le bain d'huile à 310°.

On laisse alors couler le cyclohexanol goutte à goutte, avec une vitesse d'environ 10 à 12 centimètres cubes à l'heure. On voit bientôt le dégagement d'hydrogène, à la sortie de l'appareil, s'accélérer très notablement.

Le produit condensé est formé de cyclohexanone sensiblement pure, ne contenant qu'une très petite quantité d'eau et de cyclohexène qui provient de la déshydratation d'un peu de cyclohexanol.

Après dessiccation sur du carbonate de potassium, on obtient par un seul fractionnement au Le Bel de la cyclohexanone très pure passant entre 152° et 153°, avec un rendement d'au moins 95 p. 100.

Si l'on voulait avoir un produit rigoureusement pur, on purifierait le produit brut en le transformant en dérivé bisulfitique, lavant celui-ci, après essorage, avec un peu d'alcool, le séchant et le décomposant enfin par une solution de carbonate de sodium.

La cyclohexanone est un liquide incolore, mobile, possédant une odeur camphrée, un peu soluble dans l'eau. Elle bout à 155°5 (corr.) [P. Sabatier et J.-B. Senderens, *Ann. Ph. Ch.* (8), **4**. 372].

Oxydation par l'air.

Préparation de l'azobenzène, $C^6H^5.Az = Az.C^6H^5$.

L'azobenzène prend naissance par l'oxydation de l'hydrazobenzène par l'air en présence d'un alcali :

$$C^6H^5.AzH.AzH.C^6H^5 + O = C^6H^5.Az = Az.C^6H^5 + H^2O.$$

On introduit dans un ballon de 500 centimètres cubes,

Hydrazobenzène..... 10 grammes

avec une solution de

Soude caustique.....	0,05 gr.

dans

Alcool.....	150 cc.

Le ballon est muni d'un bouchon percé de deux trous; l'un de ces trous est traversé par l'extrémité d'un réfrigérant ascendant, et l'autre par un tube effilé plongeant jusqu'au fond du ballon. On chauffe ce dernier au bain-marie, de façon à maintenir une très légère ébullition, puis on relie l'extrémité du réfrigérant à une trompe soufflante, de façon à faire passer un courant d'air très modéré dans l'appareil. Au bout de cinq ou six heures, la diphénylhydrazine est complètement oxydée. On filtre alors la liqueur, et on chasse la plus grande partie de l'alcool par distillation. Par refroidissement, l'azobenzène se dépose sous la forme de paillettes rougeâtres. Rendement, 90 p. 100.

L'azobenzène cristallise en tables rougeâtres, fusibles à 68°; il distille sans décomposition vers 295° et se dissout dans les liquides organiques, mais non dans l'eau [Täuber, *D. chem. G.*, **25**, 1022].

Oxydation par l'ozone.

Préparation de l'aldéhyde lévulique, $CH^3.CO.CH^2.CH^2.CHO$.

L'aldéhyde lévulique résulte de l'oxydation par l'ozone de la méthylhepténone :

$$\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>\!C=CH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^3 + O^3 + H^2O =$$

$$\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>\!CO + CH^3\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CHO + H^2O^2.$$

On met en suspension

	Méthylhepténone.....	65 grammes.
dans	Eau.....	325 —

puis on fait passer, en refroidissant, un courant d'oxygène ozonisé, jusqu'à dissolution totale de la méthylhepténone.

La liqueur limpide et incolore est additionnée, en refroidissant sous le robinet, de carbonate de potasse solide jusqu'à séparation d'une couche huileuse. On épuise alors trois fois à l'éther, avec 100 centimètres cubes d'éther chaque fois. Les solutions éthérées sont séchées sur le sulfate de soude. On distille ensuite l'éther au bain-marie en employant un rectificateur et l'on fractionne le résidu dans le vide sous 45 milli-

mètres. Il passe d'abord quelques centimètres cubes de produits de tête, puis 11 grammes d'aldéhyde lévulique à 93°-95°. Il reste dans le ballon une quantité assez importante de produit polymérisé qui devient épais et visqueux par refroidissement.

L'aldéhyde lévulique est un liquide incolore, mobile, d'une odeur un peu piquante. Elle est soluble dans l'eau. Elle bout à 70° sous 12 millimètres, à 66° sous 8 mm. 5. [Harries, *D. Chem. G.*, **31**, 43; **36**, 1934].

Oxydation par l'oxyde d'argent ammoniacal. Transformation de l'aldéhyde anisique en acide anisique,

Cette réaction qui peut être représentée par l'équation :

$$C^6H^4 < \begin{matrix} CHO \\ OCH^3 \end{matrix} + Ag^2O = C^6H^4 < \begin{matrix} CO^2H \\ OCH^3 \end{matrix} + Ag^2$$

s'effectue de la façon suivante :

A une dissolution de

Azotate d'argent..... 34 grammes

dans

Eau..... 100 cc.

on ajoute de la lessive de potasse tant qu'il se forme un précipité; ce dernier est ensuite redissous dans de l'ammoniaque pure sans excès.

On chauffe ensuite cette solution au bain-marie dans un ballon, et on ajoute par petites portions et en agitant

Aldéhyde anisique..... 13 gr. 5.

L'oxydation s'effectue assez vite et avec un dégagement de chaleur très notable; l'argent réduit se dépose, partie sous la forme d'une poudre grisâtre, partie à l'état de miroir. On continue à chauffer jusqu'à disparition de l'odeur de l'aldéhyde anisique, puis on achève de précipiter l'argent par quelques centimètres cubes d'aldéhyde formique. Après refroidissement la liqueur est filtrée sous pression et additionnée d'acide nitrique dilué. L'acide anisique se dépose sous la forme de paillettes blanches parfaitement pures, qu'on essore, qu'on lave

à l'eau et qu'on sèche. On obtient facilement en acide le poids de l'aldéhyde.

L'acide anisique cristallise en aiguilles blanches fusibles à 184°; il est peu soluble dans l'alcool froid et presque insoluble dans l'eau froide.

Oxydation par l'oxyde jaune de mercure. Préparation de l'azobenzène, $C^6H^5.Az=Az.C^6H^5$

L'oxydation de l'hydrazobenzène en azobenzène s'effectue plus facilement et plus rapidement par l'oxyde de mercure que par l'air. L'oxyde de mercure est transformé, partie en mercure métallique, partie en protoxyde noir.

On chauffe au bain-marie, au réfrigérant ascendant, une dissolution de

	Hydrazobenzène.....	10 grammes.
dans	Alcool.....	100 cc.

additionnée de

	Oxyde mercurique.....	12 grammes.

La liqueur se colore peu à peu en rouge sang. L'oxydation est terminée au bout d'une demi-heure environ; à ce moment il doit y avoir encore un peu d'oxyde jaune en excès. Sans laisser refroidir, on filtre, on lave le résidu avec un peu d'alcool, et on concentre la liqueur par distillation à 50 cc. L'azobenzène se dépose par refroidissement dans un état de pureté complet. Rendement quantitatif.

Oxydation par la liqueur de Fehling. Dosage de la phénylhydrazine.

Le dosage de la phénylhydrazine s'effectue en mesurant l'azote dégagé par oxydation au moyen de la liqueur de Fehling :

$$C^6H^5\text{-}AzH.AzH^2 + 2CuO = C^6H^6 + Cu^2O + H^2O + 2Az.$$

L'appareil employé se compose d'un ballon de 500 cc. fermé par un bouchon de caoutchouc à trois trous. L'un de ceux-ci est traversé par un tube destiné à amener un courant de vapeur d'eau et plongeant jusqu'au fond du ballon; le second porte un tube à brome dont la douille, qui descend aussi jusqu'au fond, est étirée en pointe et recourbée vers le haut pour éviter que le gaz dégagé s'y introduise; le troisième enfin

est muni d'un tube à dégagement dont l'extrémité affleure au ras du bouchon et qui se rend dans une cuve à eau.

On introduit dans le ballon

Liqueur de Fehling..... 100 cc.

Cette liqueur est préparée en mélangeant volumes égaux des deux solutions suivantes :

A.	Sulfate de cuivre cristallisé.	70 grammes.
	Eau.....	pour faire 1000 cc.
B.	Sel de Seignette.....	350 grammes.
	Potasse.....	260 —
	Eau.....	pour faire 1000 cc.

On fait alors passer dans le ballon un courant de vapeur d'eau, en même temps qu'on chauffe à l'ébullition la solution cuprique. L'air est ainsi chassé de l'appareil. Lorsqu'il ne se dégage plus de bulles d'air, ce dont on s'assure en coiffant l'extrémité du tube à dégagement d'un tube à essai plein d'eau, on introduit peu à peu, au moyen du tube à brome, la solution contenant la phénylhydrazine à doser. L'azote qui se dégage aussitôt est recueilli dans un petit ballon de 250 cc. dans lequel le tube à dégagement devra pénétrer jusqu'à la naissance du col, de façon à éviter les pertes de gaz dues à un dégagement brusque. Le tube à brome est rincé deux fois avec un peu d'eau bouillante.

Lorsque le dégagement d'azote a pris fin, on interrompt le courant de vapeur, puis on transvase le gaz dans une cloche graduée où on le mesure en notant la température et la pression.

Le calcul se fera très simplement si l'on sait que 1 gramme de chlorhydrate de phénylhydrazine dégage 154,63 cc. d'azote mesuré à 0° sous 760 mm.

Remarque. — En même temps que l'azote, se dégagent des vapeurs de benzène dont il conviendra de tenir compte lors du calcul de la pression du gaz. On trouvera dans l'ouvrage de H. Meyer (Anleitung zur quantitativen Bestimmung der organischen Atomgruppen) une table donnant les tensions de vapeur des mélanges de benzène et d'eau aux températures usuelles [Strache, *Mon. f. Ch.*, **12**, 524; **13**, 299; Benedikt et Strache, *ibid.*, **13**, 270).

Cette méthode peut être appliquée indirectement au dosage des aldéhydes ou des cétones; en effet, les hydrazones ne sont pas décomposées par la liqueur de Fehling dans les conditions indiquées. Il suffira donc de chauffer le corps à doser avec

une quantité connue de phénylhydrazine et de déterminer ensuite l'excès de cette dernière.

Oxydation par la potasse en fusion.
Préparation de l'acide pélargonique, $CH^3.(CH^2)^7.CO^2H$.

Cet acide s'obtient en fondant avec de la potasse caustique l'*acide undécylénique*, obtenu accessoirement dans la préparation de l'œnanthol :

$$C^{11}H^{19}CO^2H + 2KOH = C^9H^{17}.CO^2K + CH^3.CO^2K + H^2.$$

Dans une marmite en fonte, on dissout dans le moins d'eau possible,

Potasse caustique..... 175 grammes,

on y ajoute

Acide undécylénique..... 50 grammes,

et l'on chauffe graduellement en remuant constamment, jusqu'à ce que l'eau soit chassée et que la masse soit en fusion tranquille. A partir de ce moment on maintient la température pendant deux ou trois heures, tant qu'il se dégage des bulles d'hydrogène, puis on reprend par l'eau, on filtre, on sursature par l'acide chlorhydrique, et on décante la couche huileuse qui se sépare. Cette couche est lavée avec un peu d'eau, puis distillée dans le vide et purifiée par des cristallisations dans un mélange réfrigérant.

On obtient ainsi un acide pélargonique très pur, qui fond à 12°,5 et qui bout à 186° sous 100 millimètres, et à 254° sous 760 millimètres (Krafft, *D. chem. G.*, **15**, 1691).

Oxydation par l'acide nitrique.
Préparation de l'acide β-chloropropionique, $CH^2Cl.CH^2.CO^2H$.

Cet acide s'obtient en faisant agir l'acide azotique fumant sur l'aldéhyde β-chlorée (Voy., p. 135) :

$$CH^2Cl.CH^2.CHO + O = CH^2Cl.CH^2.CO^2H$$

On introduit peu à peu

	Aldéhyde β-chloropropionique brute	55	grammes.
dans	Acide azotique fumant (d = 1.47).	100	—

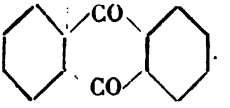
L'opération peut être effectuée dans un matras de 500 cc. qu'on entoure d'eau froide et qu'on maintient au moyen d'un collier de plomb.

Quand toute l'aldéhyde a été introduite, on chauffe le matras au bain-marie jusqu'à disparition des vapeurs nitreuses, puis on le refroidit au moyen d'un mélange de glace et de sel. L'acide β-chloropropionique formé se solidifie spontanément. On l'essore rapidement en se servant d'un entonnoir en bois à double paroi garnie de glace pilée, puis on presse rapidement la masse cristalline entre deux doubles de papier à filtrer blanc, et on achève sa dessiccation sur une assiette poreuse, à basse température.

Les eaux mères, qui renferment encore un tiers du produit, sont étendues de 3 volumes d'eau et épuisées à l'éther; la solution éthérée est évaporée, le résidu chauffé pendant quelque temps au bain-marie, puis solidifié et purifié comme il a été dit pour la première portion. On obtient ainsi 85-90 p. 100 du rendement théorique.

L'acide β-chloropropionique cristallise en paillettes nacrées fusibles à 55°; il est extrêmement soluble dans l'alcool et dans l'eau. Lorsqu'on cherche à le distiller, on le décompose partiellement en acide chlorhydrique et acide acrylique [Linnemann, *Ann. Chem.*, **163**, 95 ; Krestoffnikoff, *Journ. russ. Phys. Chim.*, **11**, 248].

Oxydation par l'acide chromique.

Préparation de l'anthraquinone, 

L'anthraquinone et ses homologues s'obtiennent par oxydation des anthracènes correspondants au moyen de l'acide chromique en solution acétique :

$$C^6H^4\begin{<}{}^{CH}_{CH}{>}C^6H^4 + O^3 = C^6H^4\begin{<}{}^{CO}_{CO}{>}C^6H^4 + H^2O.$$

On dissout à chaud

Anthracène..... 20 grammes,

dans

Acide acétique cristallisable... 250 grammes,

et l'on introduit cette dissolution dans un ballon de 1 litre muni d'un réfrigérant ascendant. La liqueur est portée à l'ébul-

lition sur une toile métallique; on y verse peu à peu une solution de

Anhydride chromique..... 35 grammes,

dans

Eau..... 30 cc.

additionnée de

Acide acétique..... 150 grammes,

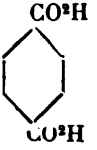
et l'on continue à chauffer jusqu'à ce que la liqueur soit colorée en vert foncé, ce qui exige environ une demi-heure [1].

On laisse alors refroidir, et on verse le contenu du ballon dans un excès d'eau froide. L'anthraquinone se précipite sous la forme de flocons jaunes qu'on essore et qu'on lave avec de la soude diluée bouillante, puis avec de l'eau bouillante. Le produit est ensuite cristallisé dans l'acide acétique chaud.

L'anthraquinone se présente sous la forme de prismes jaunes fusibles à 277°, qui se subliment déjà à 250°. Elle distille à 382°. Elle est insoluble dans l'eau et peu soluble dans les dissolvants organiques, même à chaud [Græbe et Liebermann, *Ann. Chem.*, *Suppl.*, **7**, 284].

Oxydation par le permanganate de potassium.

A. Préparation de l'acide téréphtalique,



Cet acide peut être obtenu par oxydation, soit du p-xylène au moyen de l'acide azotique ou de l'acide chromique, soit de l'acide p-toluique au moyen du permanganate de potassium :

$$C^6H^4 < \begin{matrix} CH^3 \\ CO^2H \end{matrix} + O^3 = C^6H^4 < \begin{matrix} CO^2H \\ CO^2H \end{matrix} + H^2O.$$

1. On peut également employer le dispositif suivant : L'acide chromique est placé dans une allonge et maintenu au moyen de coton de verre. L'allonge elle-même est fixée dans le bouchon du ballon où se trouve la solution acétique d'anthracène et elle est surmontée du réfrigérant. On chauffe la liqueur à l'ébullition, et l'acide acétique qui se condense dissout peu à peu l'acide chromique et l'entraîne dans le ballon. On évite ainsi l'emploi d'une trop grande quantité de dissolvant et on régularise la réaction, le contact du réactif et de la matière étant progressif.

On dissout

Acide p-toluique..... 25 grammes

dans

Eau..... 1 litre

tenant en dissolution

Soude caustique..... 10 grammes,

et l'on introduit cette solution dans un ballon de 4 lit. environ, qu'on chauffe au bain-marie.

On verse ensuite peu à peu dans cette liqueur une solution de

Permanganate de potassium... 60 grammes

dans

Eau..... 1800 cc.

L'oxydation est terminée au bout de quelques heures; pour qu'elle soit complète, il faut que la coloration rose du permanganate persiste.

On détruit alors l'excès d'oxydant par un peu d'alcool, jusqu'à décoloration complète, on porte le liquide à l'ébullition et on filtre sur un châssis garni de calicot. Le précipité de bioxyde de manganèse est repris deux ou trois fois par l'eau bouillante, les eaux de lavage sont réunies au liquide filtré, et le tout est sursaturé par l'acide chlorhydrique, à chaud. L'acide téréphtalique se précipite alors sous la forme d'une poudre blanche qu'il suffit d'essorer et de laver plusieurs fois à l'eau froide pour l'avoir pur. Rendement, 80-85 p. 100 de la théorie.

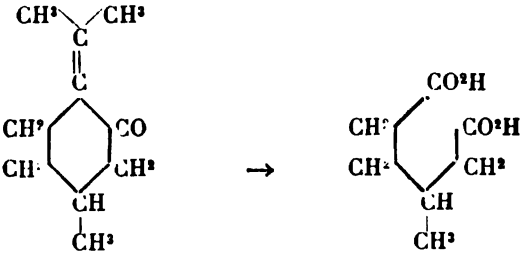
L'acide téréphtalique est presque insoluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. Il se sublime sans fondre. Son sel de baryum est insoluble dans l'eau, ce qui permet de le séparer de l'isomère 1.3 (acide isophtalique), auquel il est mélangé lorsqu'on le prépare par oxydation du xylène brut. L'o-xylène est brûlé complètement dans ces conditions [Beilstein et Yssel, *Ann. Chem.*, **137**, 308; Herb, *ibid.*, **258**, 10].

B. Préparation de l'acide β-méthyladipique

$$CO^2H.CH^2.\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{CH}}.CH^2.CH^2.CO^2H.$$

Cet acide se prépare en oxydant la menthone ou mieux la

pulégone par le permanganate en milieu alcalin :



Il se forme en outre de l'acide formique et une petite quantité d'acides gras supérieurs.

L'oxydation se fera avantageusement dans une conserve de 2 litres dans laquelle on introduira

Eau.....	150 cc.
Pulégone.....	20 grammes.
Glace	50 —

On agitera énergiquement les deux liquides avec un agitateur mécanique, et l'on fera couler goutte à goutte une dissolution de

Permanganate de potassium. 42 grammes.
dans Eau..... 1 000 cc.

L'opération dure 6 à 8 heures; pendant tout ce temps la température sera maintenue aux environs de 10° par des additions fréquentes de glace. On laisse ensuite reposer 12 heures, et on détruit éventuellement l'excès de permanganate au moyen d'un peu d'alcool. La masse est alors transvasée dans un ballon de 2 litres, et l'excès de pulégone est éliminé par un courant de vapeur. On filtre ensuite sur toile ou bien l'on essore sur un grand Büchner pour séparer le bioxyde de maganèse qui est lavé plusieurs fois à l'eau bouillante et on concentre la liqueur claire au bain-marie de façon à obtenir 200 cc. environ de solution. On ajoute 100 gr. d'acide sulfurique au 1/5 et l'on épuise 3 fois par l'éther en employant 300 cc. puis 100 cc. et enfin 100 cc. de dissolvant. La solution éthérée est séchée sur le chlorure de calcium, l'éther est chassé au bain-marie et le résidu distillé dans le vide.

On recueille d'abord un peu de produit huileux, puis il passe de l'acide pur entre 220 et 230° sous 20-25 mm., et il reste un faible résidu noirâtre que l'on joint aux têtes pour le distiller avec le produit d'une nouvelle opération. La portion 220°-230° est recristallisée dans 100 cc. de benzène sec. Rendement 14 à 15 gr.

L'acide β-méthyladipique se présente sous la forme de paillettes blanches assez solubles dans l'alcool et l'eau; il fond à 91° et possède le pouvoir rotatoire droit [Semmler, *D. Chem. G.*, **25**, 3515].

C. Préparation de l'acide dioxystéarique, $CH^3.(CH^2)^7.CHOH.CHOH.(CH^2)^7.CO^2H$.

L'acide dioxystéarique se prépare à partir de l'acide oléique, par oxydation et hydratation simultanées au moyen du permanganate de potassium en solution alcaline :

$$CH^3.(CH^2)^7.CH = CH.(CH^2)^7.CO^2H + O + H^2O$$
$$= CH^3.(CH^2)^7.CHOH.CHOH.(CH^2)^7.CO^2H.$$

On dissout

Potasse..... 50 grammes

dans

Eau..... 1 litre,

et l'on ajoute peu à peu à cette lessive, en agitant énergiquement,

Acide oléique..... 168 grammes.

L'opération doit être faite dans un ballon de 4 litres. On entoure ensuite ce dernier d'un mélange réfrigérant, et on y verse peu à peu et en remuant constamment une solution de

Permanganate..... 35 grammes

dans

Eau..... 1 litre.

La masse prend bientôt une couleur brunâtre qui passe au vert à la fin de l'opération. On laisse ensuite reposer pendant quelques heures. On chauffe au bain-marie pour détruire l'excès de manganate, et on filtre.

La liqueur limpide qui renferme du dioxystéarate de potassium est précipitée par l'acide sulfurique dilué. Le précipité est essoré, lavé à l'eau chaude, séché et soumis à 2 ou 3 cristallisations dans l'alcool bouillant, jusqu'à ce qu'il fonde nettement à 125°.

L'acide dioxystéarique cristallise en paillettes blanches insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther bouillants [Saytzeff, *J. prakt. Chem.*, (2), **33**, 304; Gröger, *D. chem. G.*, **18**, 1268; **22**, 620].

Oxydation par le bichromate de potassium.

A. Préparation de l'aldéhyde isovalérique, $(CH^3)^2.CH.CH^2.CHO$.

On la prépare en oxydant l'alcool isoamylique par le mélange chromique :

$$Cr^2O^7Na^2 + 4SO^4H^2 = O^3 + Cr^2(SO^4)^3 + SO^4Na^2 + 4\,H^2O$$

$$3\,\frac{CH^3}{CH^3}\!>\!CH.CH^2.CH^2OH + O^3 = 3H^2O + 3\,\frac{CH^3}{CH^3}\!>\!CH.CH^2.CHO.$$

Le procédé qui consiste à faire tomber l'alcool dans le mélange oxydant chauffé, procédé qu'on trouve généralement indiqué, doit être rejeté. Il faut au contraire opérer de façon à soustraire le plus rapidement possible l'aldéhyde formée à l'action ultérieure du mélange oxydant.

Dans un ballon de 2 litres, chauffé au bain-marie, muni d'un entonnoir à robinet et communiquant avec un réfrigérant descendant, on place

Alcool isoamylique..... 300 grammes.

On prépare dans un ballon, en refroidissant si besoin en est, un mélange de

Eau.....	750	grammes.
Acide sulfurique 66° B.....	300	—
Bichromate de sodium pulvérisé[1].	375	—

Au moyen de l'entonnoir à robinet, on introduit ce mélange par petites portions dans le ballon. Le liquide entre aussitôt en ébullition, et le mélange distille. On règle la vitesse de l'introduction du mélange oxydant sur celle de la distillation de l'aldéhyde. Quand tout le mélange a coulé, on chauffe encore tant qu'il distille du liquide.

Le produit distillé est séparé en deux couches : une couche inférieure aqueuse, et une couche supérieure formée d'un mélange d'aldéhyde et d'alcool entraîné. On sépare celle-ci, on la dessèche sur de l'acétate de sodium fondu pulvérisé, et enfin on l'agite dans un flacon à large goulot avec une solution saturée de bisulfite de sodium. La combinaison bisulfitique se prend en une masse cristalline que l'on extrait du flacon et qu'on essore en l'exprimant dans un tissu de calicot. On passe

1. On pulvérise facilement le bichromate de sodium en le chauffant modérément dans une marmite de fonte sur un fourneau à couronne. Les cristaux tombent rapidement en poussière.

ensuite à la presse, et la combinaison ainsi débarrassée de la majeure partie de l'alcool amylique est placée dans un ballon muni d'un réfrigérant et décomposée par l'acide sulfurique dilué (1 p. d'acide ordinaire pour 4 parties d'eau) qu'on introduit au moyen d'un entonnoir à brome. On chauffe au bain de sel. Le liquide distillé est desséché sur du sulfate de sodium

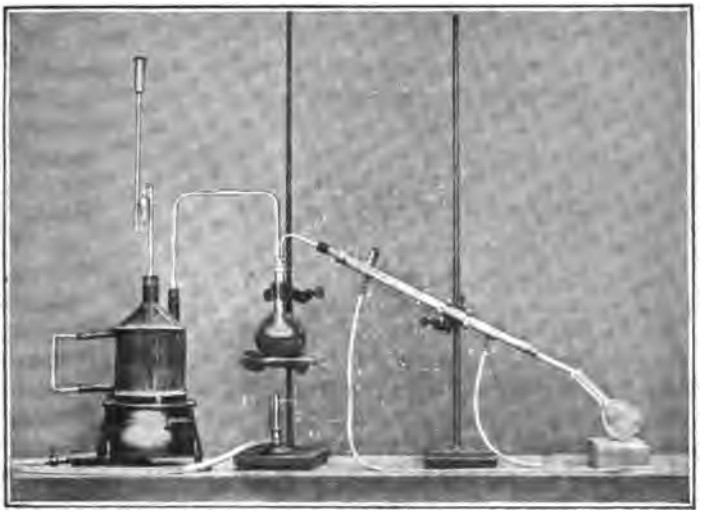


Fig. 41. — Entraînement du nitrosobenzène.

anhydre et rectifié au tube Le Bel. On prend ce qui passe de 90 à 95°. Le rendement est d'environ 60 p. 100 [Bouveault et Rousset, *Bull. Soc. Chim.* (3), **11**, 300].

B. Préparation du nitrosobenzène, C^6H^5AzO.

Le nitrosobenzène s'obtient en oxydant la phénylhydroxylamine (Voy. p. 209) par le mélange chromique :

$$C^6H^5.AzHOH + O = C^6H^5.AzO + H^2O.$$

On emploie les proportions suivantes :

Phénylhydroxylamine.....	8	grammes
Acide sulfurique concentré.....	60	—
Bichromate de potassium.....	10	—

La phénylhydroxylamine pulvérisée est dissoute dans le mélange bien refroidi d'acide sulfurique concentré avec 400 grammes d'eau. Cette solution, additionnée de quelques petits morceaux de glace, est introduite dans un ballon de 2 litres; on y ajoute d'un seul coup la solution de bichromate de potassium dans 300 grammes d'eau, et on relie le ballon d'une part à un réfrigérant descendant et de l'autre à un générateur à vapeur d'eau.

Le nitrosobenzène qui se précipite immédiatement sous la forme de cristaux bruns est entraîné rapidement, en se liquéfiant en un liquide vert foncé, lequel se solidifie de nouveau en redevenant incolore. On filtrera le liquide distillé, et on séchera les cristaux de nitrosobenzène sur une plaque poreuse. Rendement, 5-6 grammes.

Le nitrosobenzène pur fond à 76° en se transformant en un liquide vert-émeraude. Il cristallise en prismes solubles en vert dans la plupart des dissolvants organiques. Il se volatilise facilement et possède une odeur piquante [Bamberger, *D. chem. G.*, **27**, 1347, 1555].

Oxydation par le nitrate de cuivre.
Préparation de l'aldéhyde benzoïque, C^6H^5CHO.

L'aldéhyde benzoïque peut être préparée en chauffant le chlorure de benzyle avec une solution aqueuse de nitrate de cuivre (ou de plomb ou de fer) :

$$C^6H^5.CH^2Cl + Cu(AzO^3)^2 = CuCl^2 + 2\,C^6H^5.CHO + 2\,AzO^2 + H^2O.$$

On prépare une dissolution de

Nitrate de cuivre..... 50 grammes

dans

Eau..... 700 cc.

et l'on introduit cette liqueur dans un ballon rond de 1 lit. et demi, muni d'un réfrigérant ascendant, avec

Chlorure de benzyle..... 100 grammes.

Le mélange est ensuite chauffé au bain de sable pendant environ dix heures, jusqu'à ce que la masse huileuse qui est en suspension dans la solution saline n'ait plus d'odeur piquante.

Pour cette opération, comme pour les oxydations au moyen de l'acide nitrique, il est commode d'employer un appareil

composé d'un ballon ayant un col d'environ 40 cm. de longueur et 20 à 25 mill. de diamètre avec, descendant dans ce col, un réfrigérant composé d'un tube fermé par en bas dans lequel circule un courant d'eau, d'un diamètre tel qu'il ne laisse entre le col du ballon et sa propre paroi qu'un espace de 3 à 4 millimètres. Avec cette disposition, on obtient une réfrigération intense et on évite l'emploi d'un bouchon de liège ou de caoutchouc facilement attaquable par les vapeurs d'acide.

On évite les soubresauts violents qui ne tardent pas à se produire après quelques heures d'ébullition en plaçant au sein du liquide des fragments de tubes capillaires de verre, qui forment des cloches d'air et facilitent l'ébullition.

La réaction achevée, on laisse refroidir et l'on isole l'aldéhyde benzoïque formée au moyen d'un peu d'éther. La solution éthérée est ensuite évaporée et le résidu agité dans un flacon fermé hermétiquement avec une solution concentrée et fraîchement préparée de bisulfite de sodium. Le mélange se prend bientôt en une masse cristalline qui constitue la *combinaison bisulfitique*, $C^6H^5.CH < \begin{matrix} OH \\ SO^3Na \end{matrix} + 0{,}5H^2O$. On laisse reposer pendant une nuit, puis on essore la masse, on la lave d'abord avec très peu d'eau, puis avec de l'alcool et enfin avec de l'éther.

La combinaison bisulfitique ainsi purifiée est introduite dans un ballon à distiller de 1 litre, et additionnée de carbonate de sodium (400 cc. d'une lessive concentrée). On adapte au ballon un réfrigérant descendant, et l'on distille jusqu'à ce qu'il ne passe plus de gouttelettes huileuses. L'aldéhyde benzoïque est ensuite isolée au moyen de l'éther, et l'extrait éthéré soumis à la distillation fractionnée. Après avoir chassé l'éther, on supprime le réfrigérant, et l'on continue la distillation aussi rapidement que possible. La portion 170-190°, soumise à une deuxième rectification, fournit environ 30 à 40 grammes d'aldéhyde benzoïque bouillant à 179-182°.

L'aldéhyde benzoïque constitue un liquide jaunâtre, doué d'une odeur d'essence d'amandes amères. Elle est peu soluble dans l'eau, mais elle se dissout facilement dans les liquides organiques. Elle s'oxyde très rapidement à l'air en donnant de l'acide benzoïque.

L'aldéhyde benzoïque s'unit facilement à un grand nombre de composés, en particulier à l'aniline, pour donner la *benzylidène-aniline*, $C^6H^5.CH = Az.C^6H^5$ [Lauth et Grimaux, *Bull. Soc. Chim.*, (2), 7].

Oxydation par l'acide de Caro.
Préparation du nitrosobenzène, C^6H^5AzO.

Le nitrosobenzène peut se préparer en oxydant l'aniline par le réactif de Caro en solution neutre :

$$C^6H^5.AzH^2 + 2SO^3 < \begin{matrix} ONa \\ OONa \end{matrix} = C^6H^5AzO + H^2O + 2SO^2 < \begin{matrix} ONa. \\ ONa. \end{matrix}$$

Dans un vase à précipiter de 300 cc. environ, on place

Acide sulfurique concentré.... 53 grammes.

Ce vase est entouré de glace; on y introduit peu à peu

Persulfate de potassium pulvérisé.. 48 grammes.

en agitant après chaque addition avec un thermomètre. On a soin que la température se maintienne entre 10° et 15°. La bouillie épaisse obtenue est versée sur de la glace (300 grammes environ) et la solution est saturée par du carbonate de potassium jusqu'à teinte vineuse du tournesol; puis on étend à 1 000 cc. dans une fiole jaugée.

On titre alors la solution de la façon suivante :

20 centimètres cubes, par exemple, sont additionnés d'une solution concentrée de 2 grammes d'iodure de potassium, puis acidulés par l'acide chlorhydrique. On décolore au moyen d'une solution d'hyposulfite de titre connu. On calcule facilement la quantité d'oxygène actif contenue dans la solution et on en déduit la quantité d'aniline qu'elle peut oxyder.

L'aniline est dissoute dans l'eau et ajoutée d'un seul coup à la solution de l'acide de Caro. La liqueur devient verte, en même temps que l'on sent l'odeur piquante caractéristique du nitrosobenzène. Peu à peu, celui-ci se dépose et au bout d'une heure environ on peut essorer sur plaque et laver à l'eau.

On obtient ainsi en nitrosobenzène 58 p. 100 environ du poids d'aniline mise en œuvre. Comme produit secondaire, il se forme principalement du nitrobenzène [Baeyer et Villiger *D. Chem. G.*, **33**, 124].

CHAPITRE IX

ÉTHÉRIFICATION

Généralités. — L'éthérification est l'opération qui consiste à faire réagir un acide minéral ou organique sur un alcool ou un phénol de façon à obtenir un éther-sel :

$$R.CO^2H + R'OH = R.CO^2.R' + H^2O$$

$$SO^4H^2 + R'OH = SO^2 \begin{matrix} OH \\ OR' \end{matrix} + H^2O.$$

L'eau qui se forme dans la réaction limite celle-ci; aussi a-t-on généralement recours à un agent déshydratant qui s'empare de cette eau et recule ainsi la limite en question.

Les éthers-sels peuvent également être obtenus par un certain nombre de méthodes indirectes qui seront énumérées à la suite.

Éthérification directe. — L'action d'un acide sur un alcool n'est guère utilisée que pour la préparation des éthers-acides de certains acides bibasiques (Voy. *Éthylsulfate de potassium*, p. 238; *Tartrate acide d'éthyle*, Guérin-Varry, *Ann. Chem.*, **22**, 239); on favorise souvent l'éthérification en opérant à chaud et en éliminant par distillation fractionnée l'eau formée (Ex. : *Pyruvate d'éthyle*, Simon, *Bull. Soc. Chim.* (3), **13**, 476).

L'*éthérification en présence d'agents déshydratants* est plus fréquemment employée; parmi ces derniers on utilise surtout l'*acide sulfurique* en quantités variables (Voy. *Oxalate de méthyle*, p. 239; *Succinate de méthyle*, p. 240, *Heptylate de méthyle*, p. 241); l'*acide chlorhydrique sec* en petite quantité (Voy. *Pyromucate d'éthyle*, p. 243) ou à saturation (Voy. *Anthranilate de méthyle*, p. 244 et aussi *chloranthranilate de méthyle*, Freundler, *Bull. Soc. Chim.* (4), **1**, 225), et quelquefois l'*oxychlorure de phosphore* (Voy. *Malonate de phényle*, p. 246). Dans tous les cas on emploiera de l'alcool aussi anhydre que possible et en excès; pour la préparation des éthers d'acides gras inférieurs, on remplacera les acides par leurs *sels alcalins anhydres* et l'on opérera en présence d'acide sulfurique en excès (Voy. *Acétate d'amyle*, p. 242).

Méthodes indirectes. — Les éthers-sels peuvent être obtenus avec de bons rendements en faisant agir un *anhydride* ou un *chlorure d'acide* sur un alcool, un phénol ou sur un alcoolate (Voy. *Azotite d'amyle*, p. 247; *α-Bromisobutyrate d'éthyle*, p. 143, *Succinate d'éthyle et de sodium*, Blaise, *Bull. Soc. Chim.*, (3), **21**, 642; *Benzoate de phénol*, p. 356), ou encore en traitant un *sel de l'acide* (argent, plomb, potassium) par un *iodure* ou un *bromure alcoolique* (Voy. *Diacétine du glycol*, p. 248 et *Diacétine de l'amylglycol*, p. 249). Ces méthodes indirectes sont employées surtout lorsque l'une ou l'autre des matières premières est coûteuse.

Exemples d'éthérification.

Éthérification directe.

Préparation de l'éthylsulfate ou sulfovinate de potassium

$$SO^2 \begin{matrix} OC^2H^5 \\ OK \end{matrix}.$$

L'acide éthylsulfurique se prépare par combinaison directe de l'acide sulfurique réel avec l'alcool absolu [1] :

$$C^2H^5OH + SO^4H^2 = C^2H^5O.SO^2.OH + H^2O.$$

On prépare d'avance de l'acide sulfurique à 66° en mélangeant dans un ballon de 500 centimètres cubes, 60 grammes d'acide sulfurique ordinaire (à 92 0/0) et 40 grammes d'acide fumant à 35 0/0 (ou la quantité équivalente d'acide à 60 0/0 d'anhydride).

100 grammes de ce mélange sont additionnés avec précaution de 140 grammes d'alcool absolu, et le tout est chauffé pendant deux heures environ au bain-marie, dans un ballon de 2 litres muni d'un réfrigérant ascendant. La masse renferme dans ces conditions de l'acide sulfovinique, de l'alcool et de l'acide sulfurique. Lorsqu'elle est refroidie complètement, on l'étend d'eau glacée (1 lit. 1/2), dans une grande capsule, et on neutralise complètement par du carbonate de calcium précipité. Le sulfate de calcium se précipite totalement dans ces conditions. On filtre alors à la trompe, sur une plaque de Witt, la liqueur qui renferme presque exclusivement de l'éthylsulfate de calcium. Lorsque l'essorage est terminé, on décante le liquide dans une capsule de porcelaine, on chauffe au bain-marie, et on ajoute du carbonate de potassium en solution concentrée (30 p. 100),

1. Pour préparer de l'alcool absolu, on chauffe pendant trois à quatre heures à l'ascendant.

	Alcool à 95°.....	1 000 cc.
avec	Chaux vive concassée.....	300 grammes.

On renverse ensuite le réfrigérant et on distille au bain de sel en mettant à part les 50 premiers et les 50 derniers centimètres cubes qui sont un peu hydratés. La fraction moyenne (500-600 cc.) constitue de l'alcool à 99 p. 100 environ.

Pour achever de déshydrater ce dernier, on le chauffera à l'ascendant avec 1/10 de son poids de baryte caustique jusqu'à apparition d'une coloration jaune. On distillera de nouveau en prenant les mêmes précautions que précédemment, et on obtiendra ainsi 300-400 cc. d'alcool pratiquement absolu. Ce dernier n'est pas hygroscopique. [Berthelot, *Ann. Chim. phys.*, (3), **46**, 180].

On peut aussi chauffer l'alcool à 99 p. 100 avec du carbure de calcium jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acétylène. L'alcool ainsi préparé est bien anhydre, mais il possède une odeur désagréable.

jusqu'à réaction alcaline. Il se forme ainsi du carbonate de calcium et de l'éthylsulfate de potassium en solution. On filtre ce dernier, et on l'évapore au bain-marie jusqu'à commencement de cristallisation; pour éviter toute trace de saponification, on maintiendra la solution légèrement alcaline par des additions éventuelles de carbonate de potassium. Par refroidissement, l'éthylsulfate de potassium se prend en masse.

On le purifiera par de nouvelles cristallisations dans l'alcool et dans l'eau.

On peut obtenir dans cette préparation en sulfovinate de 80 à 90 p. 100 du poids de l'acide sulfurique employé.

Le sulfovinate de potassium cristallise dans l'eau en tables clinorhombiques. Il se dissout dans son poids d'eau froide, mais il est insoluble dans l'alcool absolu et dans l'éther. Sa solution aqueuse ne doit pas précipiter par le chlorure de baryum [Berthelot, *Bull. Soc. Chim.*, (2), **19**, 295; Claesson, *J. prakt. Chem.*, (2), **19**, 246].

Éthérification en présence d'acide sulfurique.

A. Préparation de l'oxalate de méthyle, $\begin{matrix}CO^2CH^3\\|\\CO^2CH^3.\end{matrix}$

Cet éther s'obtient en chauffant un mélange d'alcool méthylique, d'acide oxalique et d'acide sulfurique :

$$C^2H^2O^4 + 2\,CH^3(OH) = C^2(OCH^3)^2O^2 + 2H^2O.$$

Comme les éthers neutres des acides bibasiques se saponifient avec une grande facilité, il importe de les soustraire aussi rapidement que possible à l'action de l'acide aqueux et de l'eau qui prend naissance dans l'éthérification. L'oxalate de méthyle distillant facilement sans décomposition, on emploiera la méthode suivante :

On fait un mélange de :

Alcool méthylique desséché...	60 grammes
Acide sulfurique 66°.....	60 —

et on l'abandonne pendant quelques heures au repos. Puis, dans une cornue de verre vert de 500 centimètres cubes, on introduit :

Acide oxalique pulvérisé..... 90 grammes.

Il est bon de dessécher au préalable l'acide oxalique en le maintenant pendant quelques heures à l'étuve à 100-110°.

On verse l'acide sulfométhylique en agitant, pour mouiller

uniformément l'acide oxalique, on adapte au col de la cornue une allonge, puis un ballon tubulé à long col que l'on refroidit dans une terrine pleine d'eau. On chauffe doucement sur un fourneau à couronne au-dessus d'une toile métallique, de façon à chasser l'excès d'alcool et l'eau; lorsque le liquide qui distille commence à se solidifier, on change de récipient et on continue l'opération en élevant graduellement la température jusqu'à ce que le contenu de la cornue mousse fortement.

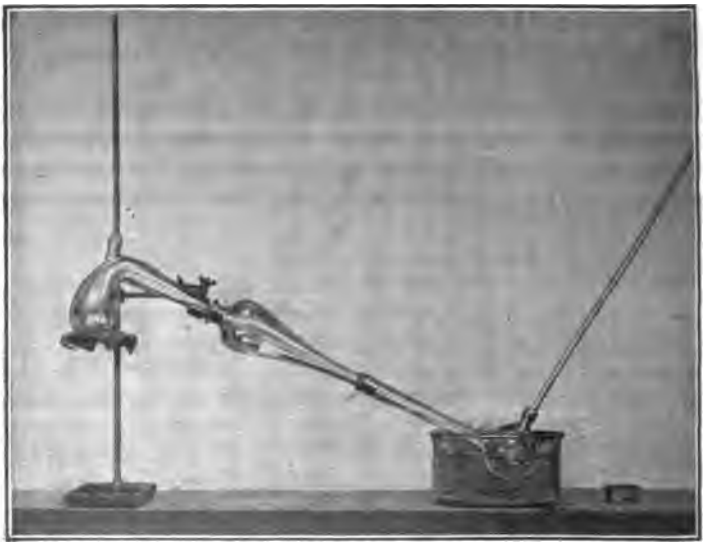


Fig. 42. — Préparation de l'oxalate de méthyle.

L'oxalate de méthyle brut est essoré à la presse entre des doubles de papier à filtrer et purifié ensuite par une nouvelle distillation. On peut aussi le sublimer très facilement dans un creuset de porcelaine.

L'oxalate de méthyle cristallise en tables fusibles à 154°; il bout à 168°,3 et se dissout dans un grand excès d'eau [Erlenmeyer, *Jahresb.*, **1874**, 572].

B. Préparation du succinate de méthyle. $\begin{matrix} CH^3\text{-}CO^2CH^3 \\ | \\ CH^2\text{-}CO^2CH^3. \end{matrix}$

Cet éther s'obtiendra également par éthérification de l'alcool en présence d'acide sulfurique.

Dans un ballon d'un demi-litre on mélange

Alcool méthylique absolu [1].....	200 grammes
Acide sulfurique 66°.....	50 —

puis on ajoute

Acide succinique pulvérisé....	100 grammes.

On chauffe le mélange au bain-marie, au réfrigérant ascendant, pendant environ cinq heures. Au bout de ce temps, on verse la masse fluide dans une solution aqueuse saturée de sulfate d'ammonium (500-600 cc.), et l'on épuise 2 ou 3 fois à l'éther sans s'inquiéter du précipité de sel qui se forme. L'extrait éthéré est lavé avec un peu de carbonate de potassium concentré, puis séché sur du chlorure de calcium et rectifié. La portion passant à 192-194° sous 765 mm. constitue du succinate de méthyle parfaitement pur et se solidifie par refroidissement. Rendement 92 grammes.

Le succinate de méthyle bout à 194°; il cristallise en grandes tables, fusibles à 19°, assez solubles dans l'eau et possède une odeur fade [Weger, *Ann. Chem.*, **221**, 88].

C. Préparation de l'heptylate de méthyle, $C^6H^{13}.CO^2CH^3$.

Cet éther s'obtient en chauffant l'acide heptylique avec de l'alcool méthylique en présence d'une petite quantité d'acide sulfurique :

$$C^6H^{13}CO^2H + CH^3OH = H^2O + C^6H^{13}.CO^2CH^3.$$

On introduit dans un ballon de 1000 cc.

Acide heptylique.....	100 grammes.
Alcool méthylique à 99 p. 100.	400 —
Acide sulfurique à 66° B.....	35 —

On adapte un réfrigérant ascendant et l'on chauffe à l'ébullition pendant cinq heures.

Le réfrigérant est alors renversé et l'alcool méthylique est distillé rapidement au bain-marie. Le résidu est versé dans l'eau froide (un litre environ); on y ajoute du carbonate de potassium jusqu'à neutralisation.

L'alcool méthylique distillé a entraîné une assez notable

1. Pour préparer de l'alcool méthylique absolu, on traite l'alcool à 99°5 du commerce par 5 p. 100 de son poids de sodium, puis on distille en laissant de côté les 50 premiers et les 50 derniers centimètres cubes.

quantité d'éther heptylique; on parvient à en récupérer la plus grande partie en redistillant très lentement cet alcool méthylique avec un Le Bel ou un Vigreux. Le résidu de cette distillation est joint à la première portion. Le tout est agité deux fois avec de l'éther en employant chaque fois 200 cc. de solvant.

Les solutions éthérées sont réunies et séchées sur le chlorure de calcium. On chasse alors l'éther au bain-marie en distillant très lentement et en munissant le ballon d'un bon rectificateur pour éviter l'entraînement de l'heptylate de méthyle; puis on fractionne le résidu au Vigreux, en prenant ce qui passe à 168°-170° (sous 753 mm.). On obtient ainsi 96 grammes d'heptylate de méthyle.

Ce dernier se présente sous la forme d'un liquide incolore, insoluble dans l'eau, d'une odeur pénétrante et agréable. Il bout à 172°,5-173°,5 sous 760 mm. [Neuhof, *Jahresb.*, 1866, 323. — Cahours et Demarçay, *Bull. Soc. Chim.* (3), **34**, 481].

D. Préparation de l'acétate d'iso-amyle, $CH^3.CO^2.C^5H^{11}$.

On peut préparer cet éther en chauffant un mélange d'alcool iso-amylique et d'acide acétique avec de l'acide sulfurique concentré.

$$CH^3.CO^2H + SO^4H^2 + C^5H^{11}OH = CH^3.CO^2C^5H^{11} + H^2SO^4 + H^2O.$$

Mais il est avantageux de remplacer l'acide acétique par l'acétate de sodium fondu :

Dans un ballon de 300 centimètres cubes surmonté d'un réfrigérant ascendant, on introduit :

Acétate de sodium concassé... 30 grammes,

on y ajoute un mélange d'acide sulfurique et d'alcool préparé à l'avance dans la proportion de

Alcool amylique.....	30 grammes
Acide sulfurique concentré.....	60 —

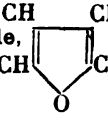
et l'on chauffe le tout au bain de sable pendant environ une demi-heure. Le produit est ensuite versé dans un excès d'eau froide, et l'acétate d'amyle formé est séparé par décantation, lavé à la soude diluée et à l'eau, séché sur du chlorure de calcium et distillé. Le rendement est de 80 à 90 p. 100.

Comme l'éther retient toujours un peu d'alcool amylique

si on veut l'en débarrasser complètement, on le lavera avec de l'acide acétique étendu de son poids d'eau qui dissout l'alcool en laissant l'éther (Berthelot).

L'acétate d'amyle constitue un liquide mobile, moins dense que l'eau, dans laquelle il est insoluble. Il bout à 138°-139° et possède une odeur de fruits un peu suffocante [R. Schiff, *Ann. Chem.*, **234**, 344].

Ethérification par le gaz chlorhydrique.

A. Préparation du pyromucate d'éthyle,  .

Cet éther peut être préparé avec un bon rendement en chauffant l'acide pyromucique avec de l'alcool absolu renfermant 5 p. 100 de gaz chlorhydrique :

$$C^4H^3O.CO^2H + C^2H^5OH = C^4H^3O.CO^2C^2H^5 + H^2O.$$

Dans un ballon de 250 cc. muni d'un réfrigérant ascendant on introduit.

Acide pyromucique.....	50 grammes.
Alcool absolu renfermant 5 p. 100 de gaz chlorhydrique	100 —

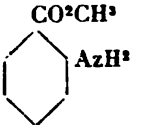
On chauffe le tout au bain-marie pendant trois heures, puis on distille l'alcool, on verse le résidu dans 250 cc. d'eau, on neutralise par le carbonate de soude et on épuise 2 ou 3 fois par l'éther. L'extrait éthéré est séché sur le chlorure de calcium puis fractionné. On recueillera la portion bouillant à 191-193° sous 755 mm. Rendement de 40 à 45 grammes.

Le pyromucate d'éthyle cristallise en gros primes fusibles à 34°, presque insolubles dans l'eau [1].

Le même éther s'obtient avec un rendement un peu meilleur en saturant de gaz chlorhydrique sec une dissolution d'acide pyromucique dans l'alcool absolu [Leimbach, *J. prakt. Chem.* (2), **65**, 24].

---

1. Cette méthode d'éthérification a été indiquée par MM. E. Fischer et Speier (*D. Chem. G.*, **28**, 3252).

B. Préparation de l'anthranilate de méthyle, 

Pour préparer cet éther, on sature de gaz chlorhydrique une solution bouillante d'acide anthranilique dans l'alcool méthylique absolu :

$$C^6H^4 < \begin{matrix} AzH^2 \\ CO^2H \end{matrix} + CH^3.OH + HCl = C^6H^4 < \begin{matrix} AzH^2.HCl \\ CO^2CH^3 \end{matrix} + H^2O.$$

Le chlorhydrate de l'éther est ensuite décomposé par un carbonate alcalin.

L'opération s'effectue dans un ballon de 500 cc. fermé par un bouchon que traverse l'extrémité d'un réfrigérant ascendant et un tube adducteur coudé, relié à un générateur à acide chorhydrique [1]. Pour éviter que ce tube soit obstrué par le chlorhydrate d'acide anthranilique qui se forme d'abord et qui est peu soluble, on a soin d'en maintenir l'orifice inférieur à 3 ou 4 centimètres au-dessus du niveau du liquide, au moins pendant la 1re partie de l'opération. On introduit alors dans le ballon.

Acide anthranilique.....	40 grammes.
Alcool méthylique absolu.....	250 cc.

On chauffe le tout au bain-marie de façon à provoquer une ébullition modérée, et on fait passer le gaz qui est absorbé complètement par les vapeurs d'alcool. Au bout d'un certain temps (5 à 6 heures) le chlorhydrate d'acide se redissout à mesure que l'éthérification a lieu, puis il se dégage une cer-

1. Pour préparer commodément l'acide chlorhydrique, on emploiera la méthode suivante. Dans un ballon de 3 litres, on mélange, avec les précautions d'usage :

Eau.....	200 grammes.
Acide sulfurique ordinaire....	900 —

et on refroidit le mélange sous un robinet. Quand il est refroidi, on introduit d'un seul coup :

Sel marin ordinaire.....	500 grammes.

Si le refroidissement est suffisant, il ne se dégage pas trace d'acide chlorhydrique. On munit le ballon d'un bouchon portant un tube en S contenant un peu de mercure et un tube abducteur. On chauffe sur un bec Bunsen brûlant en veilleuse; le dégagement gazeux est rigoureusement réglé par la hauteur de la flamme. Le gaz est desséché dans un ou deux laveurs à acide sulfurique.

taine quantité de chlorure de méthyle et enfin de gaz chlorhydrique.

On arrête alors l'opération et on laisse reposer 12 heures; la majeure partie du chlorhydrate de l'éther se dépose par

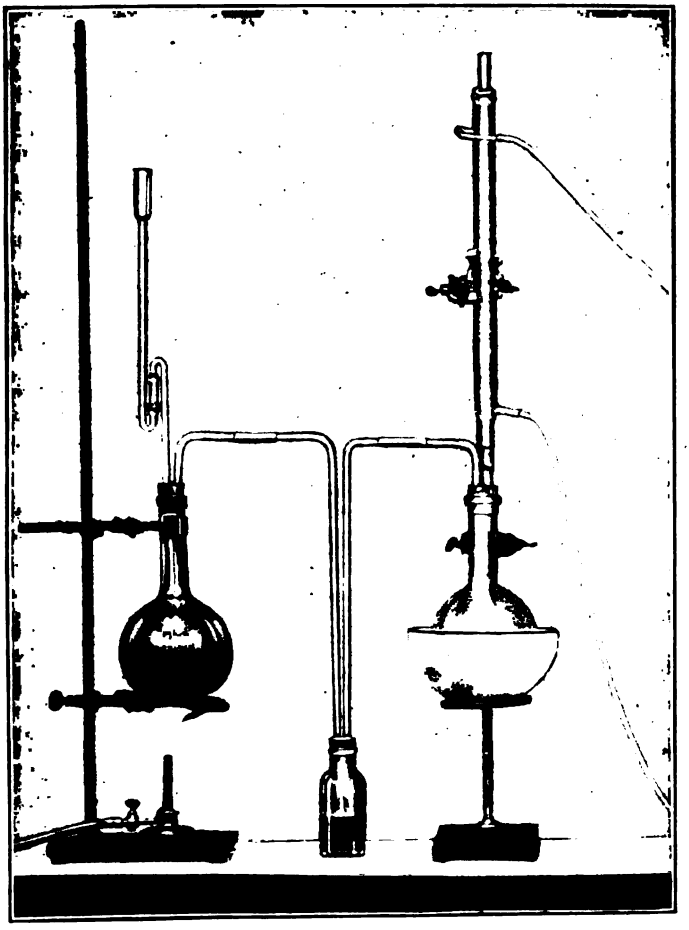


Fig. 43. — Préparation de l'anthranilate de méthyle.

refroidissement; on l'essore, on le lave avec un peu d'alcool méthylique et on distille les liquides réunis dans le vide, à aussi basse température que possible. Le résidu et le produit

essoré sont alors introduits peu à peu dans un mélange intime de

Glace pilée.....	250 grammes.
Carbonate de potasse sec.....	100 —

contenu dans un verre à expérience de 1 000 cc. L'éther anthranilique est libéré sous la forme de paillettes grisâtres; aussitôt l'effervescence calmée et la glace fondue, on transvase la masse dans un décanteur de 1 000 cc. et on épuise 3 ou 4 fois par l'éther; l'extrait éthéré est séché sur le chlorure de calcium puis distillé au bain-marie et le résidu est fractionné dans le vide. On recueillera la portion passant de 129 à 132° sous 15-16 mm. Rendement 36 grammes.

L'anthranilate de méthyle pur se présente sous la forme d'une masse cristalline fusible à 20-21°, un peu soluble dans l'eau; il bout à 131° sous 16 mm. et possède une odeur très agréable. Ses solutions sont douées d'une fluorescence bleue très remarquable.

Éthérification en présence d'oxychlorure de phosphore.

Préparation du malonate de phényle, $CH^2 < \begin{matrix} CO^2C^6H^5 \\ CO^2C^6H^5 \end{matrix}$.

Le malonate de phényle se prépare en chauffant l'acide malonique et le phénol avec de l'oxychlorure de phosphore :

$$3CH^2 < \begin{matrix} CO^2H \\ CO^2H \end{matrix} + 6C^6H^5OH + 2POCl^3 =$$

$$3CH^2 < \begin{matrix} CO^2C^6H^5 \\ CO^2C^6H^5 \end{matrix} + 2PO^4H^3 + 6HCl.$$

Dans un ballon de 500 cc. on introduit

Acide malonique sec.....	63 grammes.
Phénol.....	120 —
Oxychlorure de phosphore....	100 —

Le ballon est relié à un réfrigérant ascendant lequel porte un tube permettant d'absorber dans une fiole tarée le gaz chlorhydrique qui se dégage.

On chauffe au bain-marie jusqu'à ce que la quantité théorique de gaz chlorhydrique se soit dégagée, ce qui demande 2 à 3 heures.

La masse refroidie est alors versée dans l'eau froide. Le malonate de phényle se précipite sous forme d'une huile qui cristallise peu à peu. On aura soin de troubler cette cristallisa-

tion en agitant énergiquement; le produit solidifié se présente alors sous une forme grenue favorable aux lavages ultérieurs. On essore à la trompe et on lave d'abord à l'eau froide, puis avec une solution à 10 p. 100 environ de carbonate de sodium, puis enfin à l'eau pure. On sèche ensuite sous la cloche, sur l'acide sulfurique, puis on fait cristalliser le produit brut dans l'alcool chaud (60° environ).

Rendement 110 grammes.

Le malonate de phényle cristallise en aiguilles blanches, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool froid, fusibles à 50° [V. Auger, *communication particulière*; Voy. aussi Bischoff et V. Hedenström, *D. Chem. G.*, **35**, 3455].

Action d'un anhydride sur un alcool. Préparation du nitrite d'amyle, $C^5H^{11}O.AzO$.

L'azotite d'amyle s'obtient en éthérifiant l'alcool amylique par l'acide azoteux naissant, ou mieux par l'anhydride azoteux :

$$2\,C^5H^{11}OH + Az^2O^3 = 2\,C^5H^{11}O.AzO + H^2O.$$

On emploiera à cet effet les vapeurs nitreuses (mélange de Az^2O^3 et de AzO^2) provenant de l'action de l'acide azotique ordinaire sur l'amidon. Comme générateur, on se servira simplement d'un ballon de un litre muni d'un tube en S et d'un tube à dégagement, dans lequel on chauffera très doucement un mélange de

Amidon..... 50 grammes

et

Acide azotique ordinaire..... 200 —

Dans un ballon rond de 500 centimètres cubes, fermé par un bouchon à deux trous et chauffé au bain-marie à 60-70° environ, on introduit

Alcool amylique..... 100 grammes.

Par l'un des trous du bouchon passe le tube adducteur des vapeurs nitreuses, l'autre trou étant traversé par l'extrémité d'un réfrigérant ascendant. Entre les 2 ballons on intercalera un laveur vide entouré de glace et de sel dans lequel se condenseront les vapeurs d'acide nitrique entraînées.

L'appareil étant ainsi préparé et l'alcool amylique étant porté à la température indiquée, on chauffe avec précaution l'amidon et l'acide nitrique; aussitôt qu'il se dégage de petites bulles, on éloigne la flamme et on laisse la réaction qui est

assez tumultueuse, se continuer d'elle-même; quand elle se ralentit, on chauffe de nouveau jusqu'à cessation du dégagement gazeux. On laisse alors refroidir le ballon générateur, on le vide, on y introduit une nouvelle portion d'amidon et d'acide nitrique et on recommence l'opération jusqu'à ce que les vapeurs nitreuses ne soient plus absorbées [1].

Le contenu du ballon est alors séparé en deux couches, l'inférieure aqueuse, la supérieure éthérée. On transvase dans un décanteur de 1000 cc., on lave à l'eau, puis au bicarbonate de soude, on sèche sur le chlorure de calcium et on rectifie le produit dans le vide en recueillant la portion qui passe à 26-28° sous 38 mm. Rendement 70-80 p. 100 de la théorie.

Le nitrite d'amyle fraîchement préparé possède une couleur ambrée et une odeur agréable. Il bout à 94-95°. Au bout d'un certain temps, il se décompose, surtout à la lumière, en un mélange d'acide azoteux, d'acide azotique, d'acide valérianique, d'alcool amylique et de valérianate d'amyle [Rennard, *Jaresb.*, 1874, 352].

Action d'un dérivé halogéné alcoolique sur un sel d'acide.

A. Préparation de la diacétine du glycol, $\begin{matrix}CH^2OCOCH^3\\|\\CH^2OCOCH^3\end{matrix}$.

La diacétine du glycol s'obtient en faisant agir le bromure d'éthylène sur l'acétate de potassium fondu :

$$\begin{matrix}CH^2Br\\|\\CH^2Br\end{matrix} + 2CH^3.CO^2K = \begin{matrix}CH^2.OCOCH^3\\|\\CH^2.OCOCH^3\end{matrix} + 2KBr.$$

On opère dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux, chauffé au bain d'air dans une marmite de fonte assez vaste pour permettre l'agitation du ballon. On y place

Bromure d'éthylène sec.....	188 gr.
Acétate de potassium fondu, pulvérisé.	100 —

On chauffe à l'ébullition, pendant 5 heures, en agitant fréquemment. Au bout de ce temps, on renverse le réfrigérant et on distille au bain de sable. Le liquide distillé est replacé dans le ballon d'où on a extrait le bromure de potassium, additionné de nouveau de

Acétate de potassium..... 100 gr.

1. La violence de la réaction ne permet pas d'opérer à la fois sur des quantités plus considérables d'amidon et d'acide nitrique.

et chauffé dans les mêmes conditions, pendant le même temps.

On distille au bain de sable, puis on fractionne avec un serpentin entouré de papier. Par trois tours de fractionnement, on obtient de 100 à 120 gr. de diacétine bouillant entre 180 et 190°. Les portions à points d'ébullitions inférieurs, formées principalement de bromacétine, peuvent être de nouveau soumises à l'action de l'acétate de potassium.

La diacétine du glycol se présente sous la forme d'un liquide visqueux, assez soluble dans l'eau, qui bout à 186°-187° [Wurtz, *Ann. Ph. Ch.*, (3), **55**, 406; Atkinson, *Phil. Mag.*, (4), **16**, 433.]

B. Préparation de la diacétine de l'amylglycol,

$$CH^2 < \begin{matrix} CH^2\text{-}CH^2.OCOCH^3 \\ CH^2\text{-}CH^2.OCOCH^3 \end{matrix}$$

Ce composé s'obtient en faisant réagir le dibromopentane sur l'acétate d'argent :

$$CH^2 < \begin{matrix} CH^2\text{-}CH^2Br \\ CH^2\text{-}CH^2Br \end{matrix} + 2CH^3CO^2Ag = 2AgBr + CH^2 < \begin{matrix} CH^2\text{-}CH^2.O.COCH^3 \\ CH^2\text{-}CH^2.O.COCH^3 \end{matrix}$$

Dans un ballon de 1000 cc. muni d'un réfrigérant ascendant, on introduit :

Acétate d'argent pulvérisé....	380	grammes.
Acide acétique.....	200	—
Pentane dibromé.....	300	—

puis on chauffe le tout au bain d'huile à 140° pendant dix heures. Au bout de ce temps la réaction est complète; on laisse refroidir, on ajoute 500 cm. d'éther et on essore le bromure d'argent en le lavant plusieurs fois avec de l'éther. L'extrait éthéré est ensuite fractionné très lentement, d'abord au bain-marie, puis à feu nu. L'acide acétique ayant été éliminé, le thermomètre monte rapidement jusque vers 235°; la portion 235°-245° sera recueillie séparément et fractionnée une deuxième fois en resserrant les limites à 240-242°. On obtient ainsi 162 gr. de diacétine pratiquement pure.

Le diacétate de l'amylglycol se présente sous la forme d'un liquide assez visqueux, d'odeur agréable, peu soluble dans l'eau. Il bout à 241° (238°-239° sous 760 mm.) [Hamonet, *Bull. Soc. Chim.*, (3) **33**, 531].

CHAPITRE X

ALCOYLATION, ACÉTALISATION. PRÉPARATION DES ÉTHERS-OXYDES, DES ACÉTALS, DES ANHYDRIDES D'ACIDES

I. Alcoylation.

Généralités. — On donne le nom d'alcoylation à l'opération qui consiste à remplacer par des radicaux alcooliques les atomes d'hydrogène d'un groupement alcoolique, phénolique ou amidé. Ce dernier cas sera toutefois étudié au Chapitre XIII.

Alcoylation des alcools. Préparation des éthers-oxydes. — Cette réaction peut être effectuée en chauffant un alcool avec un éther minéral du même alcool ou d'un autre alcool si l'on veut obtenir un éther dissymétrique (Ex. : *Oxyde d'éthyle*, Dumas et Boullay, *Ann. Chim. Phys.* (2), **36**, 294; Norton et Prescott, *Am. Journ.*, **6**, 243; Lieben, *Ann. Chem.*, Suppl., **7**, 217); dans ce dernier cas il est toutefois préférable de traiter l'*alcoolate* correspondant par un *iodure alcoolique* (Voy. *Oxyde de méthyle-amyle*, p. 251). On peut aussi faire réagir l'*oxyde d'argent sec* sur un *mélange d'alcool et d'iodure* (Ex. : *Éther méthylique du menthol*, Druce Lander, *Chem. Soc.*, **77**, 731) ou encore chauffer *un alcool* avec l'*éther benzène-sulfonique* ou β-*naphtalène-sulfonique d'un autre alcool* (Ex. : *Oxyde de méthyle-propyle*, Krafft, *D. Chem. G.*, **26**, 2 832) :

$$C^6H^5.SO^3R + R'OH = R.O.R' + C^6H^5SO^3H.$$

Alcoylation des phénols. Éthers phénoliques mixtes. — Les trois dernières méthodes s'appliquent également au cas des phénols.

Mais on emploie plus fréquemment une modification de la première, qui consiste à chauffer une solution alcaline du phénol avec un iodure alcoolique (Ex. : *Éthyl-β-naphtol*, Schæffer, *D. Chem. G.*, **2**, 91); s'il s'agit de préparer un éther méthylique ou éthylique, on remplacera avantageusement l'iodure par le sulfovinate ou mieux encore par le sulfate neutre (Voy. *Éther méthylique du p-crésol*, p. 251).

Les **éthers phénoliques vrais ou mixtes** peuvent être préparés, soit à partir des diazoïques (Voy. Chapitre XIV), soit en faisant réagir un *dérivé halogéné* sur un *phénate alcalin* en présence de cuivre catalytique (**Ex.** : *Oxyde de phényle*, Ullmann et Sponnagel, *D. Chem. G.*, **38**, 2 211).

Exemples d'alcoylation.

Action d'un iodure sur un alcoolate.

Préparation de l'oxyde de méthyle-iso-amyle, $CH^3.O.C^5H^{11}$.

Pour préparer ce composé, on fait réagir l'iodure de méthyle sur l'amylate de sodium en présence d'un excès d'alcool amylique :

$$CH^3I + C^5H^{11}ONa = NaI + CH^3.O.C^5H^{11}.$$

On dissout dans un ballon de 300 cc. :

Sodium..... 6 grammes

dans

Alcool amylique sec..... 150 grammes;

l'alcool amylique ayant été desséché au préalable sur du carbonate de potassium. A l'amylate de sodium ainsi préparé on ajoute

Iodure de méthyle..... 35 grammes

et on chauffe au bain-marie après avoir adapté au col du ballon un réfrigérant ascendant. Au bout de cinq heures environ, le dépôt d'iodure de sodium cesse, l'opération est terminée. On filtre et on fractionne avec une colonne à 12 boules. La portion 85-95° constitue l'oxyde de méthyle-amyle à peu près pur.

Pour le débarrasser des traces d'alcool amylique qu'il renferme, on ajoute quelques fragments de sodium, on laisse en contact pendant vingt-quatre heures, on décante et enfin on fractionne. Le rendement est d'environ 70 p. 100 de la théorie.

L'oxyde de méthyle-amyle est un liquide d'odeur agréable, qui bout à 91° et est à peu près insoluble dans l'eau [Williamson, *Ann. Chem.*, **81**, 80; R. Schiff, *D. Chem.* G. **19**, 561, L. Chavanne, *Bull. Soc. Chim.* (3), **15**, 300].

Méthylation au sulfate de méthyle.

Préparation de l'éther méthylique du p-crésol,

Cette méthylation s'effectue en faisant agir le sulfate de méthyle sur le p-crésol dissous dans la soude :

$$CH^3.C^6H^4.ONa + SO^2(OCH^3)^2 = CH^3.C^6H^4.OCH^3 + SO^2 < \begin{matrix} ONa \\ OCH^3. \end{matrix}$$

Dans un ballon de 1000 cc. on dissout :

P-crésol.....	50 grammes

dans une solution de :

Soude en plaques (à 60 p. 100).	50 grammes.
Eau.....	85 —

Puis on ajoute d'un seul coup :

Sulfate diméthylique.....	60 grammes.

Il se produit une réaction assez vive, manifestée par un échauffement notable (80° environ). On chauffe alors un quart d'heure à l'ébullition au réfrigérant ascendant. Puis on laisse refroidir, on ajoute assez d'eau pour dissoudre le sulfate de soude qui a cristallisé (500 cc. environ) et l'on rassemble le méthyl-p-crésol au moyen de 200 cc. d'éther.

La solution éthérée est séchée sur le chlorure de calcium fondu, puis fractionnée.

On obtient ainsi 46 grammes d'éther méthylique du p-crésol, bouillant à 173° sous 767 mm., soit un rendement de 81 p. 100 de la théorie.

C'est un liquide incolore, insoluble dans l'eau et dans les alcalis, d'une odeur anisée agréable [Ullmann, *Ann. Chem.*, **327**, 114].

II. Acétalisation.

Généralités. — L'acétalisation est l'opération qui consiste à combiner une aldehyde ou une cétone avec un alcool mono- ou poly-atomique pour obtenir un acétal :

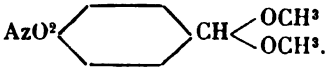
$$R.CHO + 2R'OH = R.CH\begin{matrix}OR'\\OR'\end{matrix} + H^2O.$$

Le mode d'acétalisation le plus généralement employé consiste à soumettre le mélange d'aldéhyde et d'alcool à l'action d'un déshydratant; on emploie par exemple l'acide chlorhydrique sec en petite quantité (Voy. *Acétal p-nitrobenzylidénique*, p. 253), ou à saturation (Ex. : *Acétal du chloral butyrique*, Freundler, *Bull. Soc. Chim.*, (4), **1**, 203). Dans le cas des sucres, on prend de préférence l'acide sulfurique à 50 p. 100 ou l'acide chlorhydrique aqueux (Voy. *Tribenzylidène-mannite*, p. 254). Dans le cas des formals, on utilise le chlorure ferrique qui sert en même temps à dépolymériser le trioxyméthylène (Voy. *Formal diméthylique*, p. 254).

Les acétals des cétones ne peuvent être obtenus par ce procédé, on les prépare ainsi que ceux des aldehydes peu stables au moyen du *chlorhydrate d'éther iminoformique* (Ex. : *Diméthylacétal de l'acétone*, Claisen, *D. Chem. G.*, **31**, 1012), ou mieux, de l'*éther orthoformique* (Voy. *Acetal du furfurol*, p. 255).

Exemples d'acétalisation.

Acétalisation par l'acide chlorhydrique sec.
Préparation de l'acétal p-nitrobenzylidénique,



Cet acétal s'obtient en faisant réagir à froid l'alcool chlorhydrique à 1,35 p. 100 sur l'aldéhyde p-nitrée.

Dans

Alcool absolu renfermant 1,35 p. 100 de gaz chlorhydrique.	250 cc.

on introduit

Aldéhyde p-nitrobenzoïque...	50 grammes.

puis on laisse digérer quarante-huit heures à froid en agitant fréquemment. Au bout de ce temps l'aldéhyde s'est dissoute; on verse la masse dans 2 litres d'eau, et on épuise 4 à 5 fois par l'éther. La solution éthérée renferme en plus de l'acétal, une petite quantité d'aldéhyde non transformée.

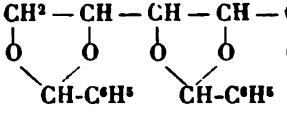
Pour éliminer cette dernière, on chasse le dissolvant au bain-marie et on émulsionne pendant plusieurs heures le résidu avec une dissolution de

	Chlorhydrate d'hydroxylamine.	10 grammes.
et de	Carbonate de potassium sec...	10 —
dans	Eau.....	50 cc.

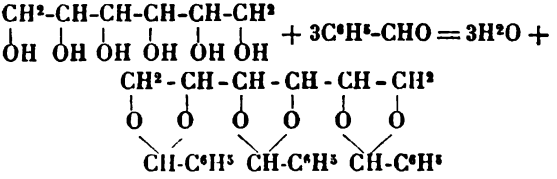
L'opération sera faite au moteur et dans une conserve entourée d'eau à 30°, de façon à maintenir l'acétal liquide. La masse est ensuite additionnée de soude à 10 p. 100 (200 cc.), et agitée avec un mélange de benzène et de ligroïne; on sépare ainsi l'acétal de l'oxime qui reste dissoute dans l'alcali et dont le dérivé sodé n'est pas dissocié dans ces conditions. L'extrait benzénique est ensuite séché sur du chlorure de calcium, puis fractionné dans le vide après élimination du dissolvant.

L'acétal p-nitro-benzylidénique bout à 155-157° sous 11 mm., et à 171-172° sous 21 mm.; il possède une très agréable odeur de fleurs et fond à 27° [E. Fischer et Giebe, *D. Chem. G.*, **30**, 3057]. Rendement, 60 grammes.

Acétalisation par l'acide chlorhydrique aqueux.
Préparation de l'acétal tribenzylidénique de la mannite.



L'acétal tribenzylidénique de la mannite se prépare en faisant réagir la mannite sur l'aldéhyde benzoïque en présence d'acide chlorhydrique :



Dans une fiole à fond plat de 100 cc., on dissout

Mannite pulvérisée..... 10 grammes.

dans

Acide chlorhydrique à 22° B... 20 —

puis on ajoute

Aldéhyde benzoïque..... 20 —

et on agite fortement de façon à émulsionner le tout. Au bout de quelques minutes, les premiers cristaux se forment. La fiole étant bouchée, on laisse la réaction s'achever pendant la nuit. Le lendemain, la masse est devenue solide; on la délaye dans un peu d'eau froide et on l'essore à la trompe. Le produit brut est lavé à l'eau, puis à l'alcool et enfin séché à 110°. Il est alors pur et fond à 221°. Le rendement est de 24 grammes, soit de 98 p. 100 du rendement théorique.

La tribenzylidène-mannite forme de fines aiguilles blanches, très peu solubles dans les dissolvants organiques, insolubles dans l'eau [Meunier, *Ann. Chim. Phys.*, (6), **22**, 420; E. Fischer et Fay, *D. Chem. G.*, **28**, 1979].

Acétalisation par le chlorure ferrique.
Préparation du formal diméthylique, $CH^2(OCH^3)^2$.

Pour préparer ce composé, on chauffe le trioxyméthylène avec de l'alcool méthylique et un peu de chlorure ferrique. Ce

dernier sert en même temps temps à dépolymériser le trioxyméthylène :

$$(CH^2O)^n + 2nCH^3OH = nCH^2 < \begin{matrix} OCH^3 \\ OCH^3 \end{matrix} + nH^2O$$

On chauffe pendant dix heures, dans un ballon de 250 cc., au réfrigérant à reflux, un mélange de :

Trioxyméthylène.....	30 grammes.
Alcool méthylique pur.....	80 —
Chlorure ferrique anhydre.....	3 —

Le trioxyméthylène se dissout peu à peu sous l'influence du chlorure ferrique.

Après refroidissement, on distille le contenu du ballon en recueillant ce qui passe au-dessous de 63°. Cette portion est rectifiée de nouveau au moyen du tube Le Bel, puis la portion 40°-50° est mise à digérer sur du sodium en fils dans un grand ballon muni d'un réfrigérant ascendant. Quand le sodium ne réagit plus, on distille une dernière fois au bain-marie. Le produit passe cette fois entièrement entre 41 et 43°. Rendement 70 p. 100.

Le formal diméthylique se présente sous la forme d'un liquide mobile, un peu soluble dans l'eau, qui bout à 42° [Trillat et Cambier, *Bull. Soc. Chim.*, (3), **11**, 752].

Acétalisation par l'éther orthoformique.

Préparation de l'acétal du furfurol, $CH-CH$ / CH ‖ / $C-CH < \begin{matrix} OC^2H^5 \\ OC^2H^5 \end{matrix}$ / O.

L'acétal du furfurol s'obtient en chauffant celui-ci avec de l'orthoformiate d'éthyle en solution dans l'alcool absolu et en présence de chlorure d'ammonium qui agit comme catalyseur :

$$C^4H^3O\text{-}CHO + CH(OC^2H^5)_3 = C^4H^3O-CH < \begin{matrix} OC^2H^5 \\ OC^2H^5 \end{matrix} + HCOOC^2H^5.$$

Dans un ballon de 250 cc., muni d'un réfrigérant ascendant, on place

Furfurol.....	28 grammes.
Orthoformiate d'éthyle.....	47,5 —
Alcool absolu.....	40 —
Chlorure d'ammonium pulvérisé, sec..	0,75 —

On chauffe trois heures à l'ébullition. Au bout de ce temps, on filtre et on distille l'alcool et l'éther formique en employant un rectificateur. Le résidu est additionné de son volume d'eau et épuisé deux fois avec 100 cc. d'éther chaque fois. La solution éthérée est séchée sur le carbonate de potassium, l'éther chassé au bain-marie et le résidu fractionné.

On obtient 43 grammes d'acétal bouillant à 182°-187°.

L'acétal du furfurol est un liquide incolore, insoluble dans l'eau, d'une odeur agréable [Claisen, *D. Chem. G.*, **40**, 3907].

III. Préparation des anhydrides d'acides.

Généralités. — Les anhydrides d'acides monobasiques se préparent principalement par les trois procédés suivants : 1° Action d'un *chlorure d'acide* sur le *sel* du même acide (Voy. *Anhydride acétique*, p. 256); cette méthode s'applique surtout à la série grasse. 2° Action d'un *chlorure d'acide* sur un *acide* (Voy. *Anhydride benzoïque*, p. 257); 3° Action de l'eau sur un mélange équimoléculaire de chlorure d'acide et de pyridine (Ex. : *Anhydride isobutyrique*, Wedekind, *D. Chem. G.*, **34**, 2 070).

Quant aux anhydrides d'acides polybasiques, on les obtient en faisant agir un déshydratant sur l'acide (chaleur, oxychlorure de phosphore, chlorure ou anhydride acétique); l'agent le plus employé est le *chlorure d'acétyle* (Voy. *Anhydride succinique*, p. 258).

Exemples de préparation d'anhydrides d'acides

Anhydride acétique, $(CH^3CO)^2O$.

Le chlorure d'acétyle réagissant sur l'acétate de sodium fournit l'anhydride acétique :

$$CH^3.CO^2Na + CH^3.COCl = NaCl + (CH^3CO)^2O.$$

L'appareil destiné à la préparation de l'anhydride acétique est composé d'une cornue tubulée de 250 cc. reliée à un réfrigérant ascendant. La tubulure est munie d'un bouchon de liège traversé par un tube à brome de 100 cc. de capacité. On introduit dans la cornue

Acétate de sodium fondu..... 60 grammes,

puis on laisse couler lentement

Chlorure d'acétyle..... 50 grammes

en refroidissant la cornue au moyen d'eau froide. Lorsque la première réaction est passée, on remue autant que possible

la masse avec une baguette de verre, et on termine ensuite la réaction en chauffant au bain-marie jusqu'à ce qu'il ne se condense presque plus de liquide dans le réfrigérant ascendant. On retourne alors ce dernier, et on distille l'anhydride acétique au bain d'huile à 170°, jusqu'à ce qu'il ne passe plus rien.

Le produit doit être recueilli dans un ballon à distillation fractionnée renfermant un peu d'acétate de sodium fondu, et dont la tubulure est reliée à un petit tube à chlorure de calcium. On rectifiera l'anhydride acétique 2 ou 3 fois de la même façon, en recueillant successivement les fractions 130-142° et 135°-140°.

Le rendement est de 90 p. 100 du chlorure employé.

L'anhydride acétique est un liquide mobile doué d'une odeur piquante, et très caustique. Il bout vers 138° et s'hydrate très rapidement à l'air.

Il ne doit pas précipiter par l'azotate d'argent lorsqu'on le traite par l'eau [Kanonnikoff et Saytzeff, *Ann. Chem.*, **185**, 192].

Préparation de l'anhydride benzoïque, $(C^6H^5CO)^2O$.

Cet anhydride s'obtient en chauffant un mélange d'acide benzoïque et de chlorure de benzoyle :

$$C^6H^5.CO^2H + C^6H^5COCl = (C^6H^5CO)^2O + HCl.$$

On introduit dans une cornue tubulée :

Acide benzoïque.....	60 grammes
Chlorure de benzoyle.....	75 —

puis on adapte au col de la cornue un tube droit à paroi mince, destiné à servir de réfrigérant; ceci fait, l'on chauffe la cornue inclinée sur une toile métallique, d'abord avec une petite flamme, tant que la masse ne s'est pas fluidifiée, puis plus fortement, de façon à maintenir une douce ébullition.

La réaction s'effectue peu à peu, tandis que des torrents de gaz chlorhydrique s'échappent de l'extrémité supérieure du tube. Lorsque le dégagement gazeux a cessé, on laisse refroidir, on transvase le contenu de la cornue dans un ballon de 500 cc., et l'on soumet le mélange de chlorure en excès et d'anhydride benzoïque à la distillation fractionnée. A cet effet, le ballon sera surmonté d'un serpentin auquel on adaptera un long tube, qui suffira à condenser complètement les vapeurs.

La portion bouillant au-dessus de 300° sera rectifiée une

deuxième fois, puis abandonnée à la cristallisation dans le vide. Comme dernière purification, on fera cristalliser l'anhydride dans la ligroïne légère. Le rendement en produit bouillant de 350 à 360° est de 90 p. 100.

L'anhydride benzoïque se présente sous la forme de grands prismes rhombiques, fusibles à 42°. Il bout à 360°. L'eau ne le dissout pas et ne l'attaque qu'avec une excessive lenteur. L'alcool et l'éther le dissolvent facilement [Wunder, *Jahresb.*, 1854, 409; Anschütz, *Ann. Chem.*, **226**, 15].

Préparation de l'anhydride succinique, $\begin{matrix}CH^2-CO\\|\\CH^2-CO\end{matrix}\!>O$.

Pour préparer ce composé, on traite l'acide succinique par l'oxychlorure de phosphore, ou mieux encore par le chlorure d'acétyle :

$$\begin{matrix}CH^2-CO^2H\\|\\CH^2-CO^2H\end{matrix} + 2CH^3.COCl = 2HCl + \begin{matrix}CH^2-CO\\|\\CH^2-CO\end{matrix}\!>O + \begin{matrix}CH^3.CO\\CH^3.CO\end{matrix}\!>O.$$

Dans un ballon de 500 cc. muni d'un réfrigérant ascendant, on introduit :

Acide succinique sec.....	170 grammes.
Chlorure d'acétyle.....	250 —

puis on chauffe progressivement au bain-marie jusqu'à ce que l'acide soit dissous et que le dégagement d'acide chlorhydrique qui est très régulier, ait cessé. La réaction est complète au bout de trois heures; on renverse alors le réfrigérant et l'on distille sur toile métallique. Lorsque le chlorure et l'anhydride acétique ont été éliminés, on remplace le réfrigérant par un tube large et on continue la distillation en recueillant à part la portion 258°-261° qui est constituée par de l'anhydride succinique pur. Rendement 130 gr., soit environ 90 p. 100.

L'anhydride succinique peut être recristallisé dans le benzène ou dans le chloroforme. Il se présente alors sous la forme de prismes aciculaires fusibles à 119°. Il bout à 139° sous 15 mm. et à 261° sous la pression normale [Blaise, *Bull. Soc. Chim.*, (3), **21**, 642].

CHAPITRE XI

SAPONIFICATION ET HYDROLYSE

Généralités. — La saponification est à proprement parler la réaction inverse de l'éthérification, c'est-à-dire l'hydratation des éthers-sels avec formation d'acide et d'alcool. Toutefois on comprend en général sous cette rubrique l'hydrolyse des éthers halogénés, des éthers oxydes, et des acétals et même celle de certains dérivés azotés comme les amides simples ou substituées, les nitriles et les uréthanes. Toutes ces réactions s'effectuent au moyen des mêmes agents d'hydratation; eau, acides et alcalis.

Nous décrirons également dans ce chapitre l'hydrolyse des acides sulfoniques en phénols, et celle des composés β-cétoniques.

Saponification des éthers-sels. — Les agents les plus employés sont *l'eau chaude sous pression* (Ex. : *Acide diméthylpyruvique*, Bouveault et Wahl, *Bull. Soc. Chim.*, (3), **25**, 1034), les *carbonates alcalins en solution aqueuse bouillante* (Ex. : *Glycol*, Zeller et Huefner, *J. prakt. Chem.*, (2), **10**, 270), les *alcalis aqueux* (Voy. *Acide isobutylmalonique*, p. 261 et *acide palmitique*, p. 260) ou *alcooliques* (Voy. *Acide érucique*, p. 262), l'*oxyde de plomb* (Ex. : *Méthyléthylcétone* à partir du dibromobutane-2-3, Eltekow, *J. phys. chim. Russe*, **10**, 214), la *chaux* et la *baryte* (Voy. *Glycol*, p. 264), les *alcoolates* et les *acides minéraux* comme l'*acide sulfurique dilué* ou *concentré* (Ex. : *Graisses*, Dict. de Wurtz, **2**, 1650; *Acide o-nitrocinnamique*, E. Fischer et Kuzel, *Ann. Chem.*, **221**, 265) et les *hydracides* (Voy. *Acide diméthylsuccinique*, p. 264).

Saponification des éthers-oxydes. — Les *éthers-oxydes gras* résistent en général à l'action des alcalis; on les hydrolysera au moyen des acides minéraux plus ou moins concentrés, à froid ou à chaud (Ex. : Saponification de l'*oxyde d'éthyle*, Erlenmeyer, *Zeit. f. Chem.*, 1868, 443). Les *éthers aromatiques mixtes* seront saponifiés soit par un *hydracide sec*, spécialement l'*acide bromhydrique* (Ex. : *Analyse des créosotes*, Béhal et Choay, *Bull. Soc. Chim.*, (3), **9**, 147) ou par le *chlorure d'aluminium* à chaud (Ex. : *Phénol* à partir de l'anisol, Hartmann et Gattermann, *D. Chem. G.*, **25**, 3531). Quand aux oxydes phénoliques, ils ne peuvent guère être hydratés que par fusion avec la *potasse*.

Saponification des acétals. — Les acétals sont hydrolysés assez facilement. Souvent l'action de l'eau sous pression est suffisante; le contact peut être amélioré par l'addition d'un solvant commun, tel que l'acétone (Ex. : *Aldéhyde éthoxyacétique*, Klueger, *Mon. f. Chem.*, **26**, 880);

on emploiera également les *acides minéraux concentrés ou dilués* (Ex. : *Acétal méthylglycérique*, Wohl, *D. Chem. G.*, **35**, 1907).

Saponification des amides. — Les amides simples peuvent être hydrolysées suivant les cas, par les acides dilués bouillants ou les alcalis à chaud. L'*eau de baryte* (Ex. : *Nitrobenzamides*, Reid, *Am. Chem. Journ.*, **21**, 315) et l'*acide sulfurique dilué* (Ex. : *Nitrobenzamides*, Reid, *Am. Chem. Journ.*, **21**, 300) sont employés de préférence. On peut aussi soumettre les amides à l'action de l'*acide azoteux* naissant (Ex. : *Benzamide*, Bouveault, *Bull. Soc. Chim.*, (3), **9**, 370).

Les *amides substituées* et notamment les *amides aromatiques* ne peuvent être hydrolysées que par l'*acide chlorhydrique concentré bouillant* (Voy. *Acide chloro-5-anthranilique*, p. 265); l'intervention de la pression et d'une température élevée (180°) est souvent nécessaire (Ex. : *Benzylphtalimide*, p. 280).

Les *uréthanes* sont saponifiés généralement par chauffage avec l'acide chlorhydrique concentré sous pression (Voy. *Éthylène-diamine*, p. 281).

Saponification des nitriles. — On peut employer, soit les *alcalis* (Ex. : *Acide p-benzène-azobenzoïque*, Mentha et Heumann, *D. Chem. G.*, **19**, 3023), soit l'*acide sulfurique* moyennement concentré (Voy. *Acide p-toluique*, p. 266), soit l'*acide chlorhydrique* concentré (Ex. : *Acide phénylglycolique*, Pape, *Chem. Zeit.*, **20**, 90).

Hydrolyse des dérivés sulfonés. — Cette réaction qui donne naissance aux composés phénoliques et à du sulfite alcalin :

$$R.SO^3H + 3KOH = R.OK + SO^3K^2 + 2H^2O$$

s'effectue toujours au moyen d'alcalis en fusion, à haute température (180-300°) [Voy. *Phénol*, p. 263].

Hydrolyse des composés β-cétoniques. — Pour hydrolyser une β-dicétone ou un éther β-cétonique, on emploiera soit un alcali aqueux, soit un acide minéral. Dans le cas des éthers, l'application de la potasse conduira principalement à l'obtention de 2 molécules d'acides :

$$R.CO.CH^2.CO^2C^2H^5 + 2KOH = R.CO^2K + CH^3.CO^2K + C^2H^6O.$$

(Ex. : *Acide éthylpropylacétique*, Kiliani, *D. Chem. G.*, **19**, 227), tandis que pour obtenir une cétone, on se servira d'acide sulfurique concentré (Voy. *Méthyl-isoamylcétone*, p. 267).

Exemples d'hydrolyse.

Saponification par la potasse aqueuse.

A. Préparation de l'acide palmitique, $CH^3(CH^2)^{14}CO^2H$.

L'acide palmitique peut être extrait d'un certain nombre de glycérides naturels (cire du Japon, huile de palme, etc.). Pour l'obtenir tout à fait pur, le meilleur procédé consiste à saponifier la cire du Japon par la potasse :

$$C^{15}H^{31}.CO^2.CH^2.CHOH.CH^2OH + H^2O = C^{15}H^{31}.CO^2H + CH^2OH.CHOH.CH^2OH.$$

Les proportions à employer sont :

Cire du Japon.....	200 grammes.
Potasse caustique.....	70 —

On introduit dans une marmite en fer la potasse en plaques additionnée de son poids d'eau, puis on ajoute la cire du Japon et l'on chauffe le tout à l'ébullition pendant environ un quart d'heure, en ayant soin de remuer constamment la masse au moyen d'une spatule de fer ou de nickel.

Le savon qui surnage est ensuite dissous dans un léger excès d'eau bouillante; la liqueur est versée dans une terrine et décomposée par l'acide chlorhydrique ordinaire.

L'acide palmitique se sépare aussitôt à la surface sous la forme d'une couche huileuse qui se solidifie par refroidissement. Le gâteau ainsi obtenu est concassé et introduit dans une capsule de porcelaine qu'on chauffe graduellement au bain de sable, jusqu'à ce qu'un thermomètre plongé dans la masse accuse une température de 150°. De cette façon l'acide palmitique est débarrassé de toute l'eau qu'il renferme.

On le filtre alors rapidement sur du papier au moyen d'un entonnoir à filtration chaude, en le recueillant directement dans une cornue tubulée de 500 centimètres cubes, et on le soumet à la distillation sous une pression de 100 millimètres.

Les premières portions, légèrement colorées, sont laissées de côté, et la majeure partie du produit passe à point fixe, à 268°.

Pour purifier complètement l'acide palmitique, on peut le fractionner une seconde fois ou le faire cristalliser dans l'alcool à 95° bouillant. Rendement, 100-110 grammes.

L'acide palmitique cristallise en paillettes fusibles à 62°, presque insolubles dans l'eau. Il bout en se décomposant légèrement vers 340-350° sous la pression atmosphérique [Sthamer, *Ann. Chem.*, **43**, 339; Krafft, *D. chem. G.*, **21**, 2265].

B. Préparation de l'acide isobutylmalonique, $(CH^3)^2.CH.CH^2.CH(CO^2H)^2$.

La saponification de l'éther isobutylmalonique s'effectue au moyen de la potasse aqueuse bouillante :

$$(CH^3)^2.CH.CH^2.CH(CO^2C^2H^5)^2 + 2KOH = 2C^2H^6O + (CH^3)^2.CH.CH^2.CH(CO^2K)^2.$$

Dans un ballon de 250 cc. muni d'un réfrigérant ascendant, on introduit

Potasse à 33 p. 100.....	150	grammes.
Isobutylmalonate d'éthyle[1]...	50	—

puis on chauffe le tout à l'ébullition sur un bain de sable jusqu'à ce que la couche supérieure ait disparu.

1. Voy. la préparation de ce corps, p. 330.

On ajoute alors un peu d'eau, on neutralise exactement par l'acide chlorhydrique concentré, et l'on précipite l'acide isobutylmalonique par une solution saturée froide de chlorure de calcium (200 gr. environ de solution saturée à 10°). L'isobutylmalonate de calcium est essoré à la trompe après quelques heures de repos et décomposé par l'acide chlorhydrique concentré, puis la masse est épuisée par l'éther. L'extrait éthéré est séché sur du chlorure de calcium et distillé au bain-marie; le résidu cristallise par refroidissement et peut être purifié simplement par un séjour de quelques heures sur une plaque poreuse. On en obtient environ 16 gr.

L'acide isobutylmalonique cristallise en prismes fusibles à 107°, solubles dans l'eau et les liquides organiques. Il se décompose au-dessus de 120° en perdant de l'acide carbonique et en se transformant en acide isocaproïque [Guthzeit, *Ann. Chem.*, **209**, 236].

Saponification par la potasse alcoolique. Préparation de l'acide érucique, $C^{22}H^{42}O^2$.

L'acide érucique s'obtient en saponifiant l'huile de colza qui en est le glycéride.

On chauffe pendant trois heures, à l'ébullition,

Huile de colza ..... 750 grammes,

avec une solution alcoolique de potasse renfermant

Potasse en plaques..... 150 grammes,
Alcool..... 1 litre.

Cette saponification s'effectue dans un ballon de deux litres, surmonté d'un réfrigérant ascendant. On distille ensuite l'alcool au bain de sel, on redissout le savon dans l'eau bouillante, et on le décompose par un grand excès d'acide sulfurique dilué.

L'acide huileux qui se sépare est dissous dans l'éther, séché sur du chlorure de calcium et rectifié dans le vide. La portion passant vers 264° sous 15 mm. cristallise par refroidissement et constitue de l'acide érucique sensiblement pur. Elle fond vers 30° (au lieu de 33°5). Rendement 22 p. 100 du poids de l'huile employée [Reimer et Will, *D. Chem. G.*, **19**, 3320].

Hydrolyse par la potasse fondue. Préparation du phénol C^6H^5OH.

Le phénol se prépare toujours par fusion du benzène-sulfonate de potassium avec la potasse :

$$C^6H^5.SO^3K + KOH = C^6H^5.OH + K^2SO^3.$$

L'opération peut être faite dans une capsule en nickel ou simplement en fonte, de 2 litres de capacité.

On chauffe à feu nu dans cette capsule

Potasse caustique..... 130 grammes,

avec quelques centimètres cubes d'eau, de façon à tout dissoudre, et l'on élève graduellement la température, en remuant constamment avec une spatule de nickel[1]. On plonge dans la masse un thermomètre en verre épais, dont le réservoir aura préalablement été entouré d'une toile métallique ou d'une gaine métallique de fer ou de nickel. Lorsque la température est montée à 320-330°, on retire le thermomètre, après avoir réglé la flamme, et l'on introduit par petites portions, et sans cesser de remuer,

Benzène-sulfonate de potassium, 70 grammes,

sec et pulvérisé. On continuera à chauffer jusqu'à ce que la masse soit devenue tout à fait fluide, et qu'une prise d'essai dégage de notables quantités d'anhydride sulfureux lorsqu'on la traite par quelques gouttes d'acide sulfurique.

Lorsque la réaction est ainsi terminée, on laisse refroidir, on reprend la masse par l'eau, et on sursature par l'acide chlorhydrique. Le phénol brut se sépare pour la plus grande partie à la surface sous la forme d'une couche huileuse qu'on extrait au moyen de l'éther. La solution éthérée est ensuite séchée sur du chlorure de calcium et soumise à la distillation fractionnée

La portion 175-190° est constituée par du phénol à peu près pur, qu'on purifie par un nouveau fractionnement (180-185°), puis par une cristallisation dans un mélange réfrigérant. Rendement, 20-25 grammes.

Le phénol se présente sous la forme d'une masse cristalline fusible à 43°, peu soluble dans l'eau froide, soluble en toutes

1. Durant toute cette opération, de fines gouttelettes de potasse sont continuellement projetées par l'ébullition hors de la capsule. Il est prudent pour ces opérations de se protéger les yeux avec des lunettes spéciales et de s'envelopper la main d'un gant épais ou d'un linge bien ficelé.

proportions dans l'eau à 84°, dans l'alcool et dans l'éther. Il se dissout également dans les alcalis, mais non dans les carbonates alcalins.

Le phénol est coloré en violet par une trace de chlorure ferrique. Traité par le brome en solution alcaline, il donne immédiatement un précipité jaune cristallin de *tribromophénol* 1. 3. 5. 6 fusible à 95°. Le mélange d'acide sulfurique et d'acide azotique le transforme en acide picrique [Würtz, *C. R.*, **64**, 749; Degener, *J. prakt. Chem.*, (2), **17**, 394].

Hydrolyse par la baryte.

Préparation du glycol, $\begin{matrix}CH^2OH\\|\\CH^2OH.\end{matrix}$

Le glycol peut être obtenu en saponifiant la diacétine du glycol (Voy. p. 248) par la baryte :

$$\begin{matrix}CH^2.OCOCH^3\\|\\CH^2.OCOCH^3\end{matrix} + Ba(OH)^2 = (CH^3CO^2)^2Ba + \begin{matrix}CH^2OH\\|\\CH^2OH.\end{matrix}$$

La diacétine est placée dans un ballon de 1 litre chauffé au bain-marie. On y introduit, par petites portions,

Hydrate de baryte cristallisé..... 185 gr.

(un peu plus que la quantité théorique). On chauffe pendant deux heures. L'acétate de baryum se dépose. On filtre à la trompe et on sature l'excès de baryte au moyen d'un courant d'anhydride carbonique. On filtre de nouveau à la trompe en lavant soigneusement, chaque fois, les précipités barytiques avec de l'alcool à 95°. L'alcool est chassé au bain-marie et le résidu distillé au bain d'huile. Ce qui passe entre 140 et 300° est recueilli et fractionné au serpentin. Le glycol passe vers 187°.

[Wurtz, *Ann. Chim. Phys.*, (3), **55**, 400 ; Henry, *Bull. Acad. roy. Belgique*, (3), **32**, 402; Boutzoureano, *Bull. Soc. Chim.*, (3), **2**, 640.)

Hydrolyse par l'acide chlorhydrique.

A. Préparation de l'acide diméthylsuccinique $(CH^3)^2.\begin{matrix}C-CO^2H\\|\\CH^2-CO^2H.\end{matrix}$

Cet acide s'obtient en chauffant l'éther cyanodiméthylsuccinique avec de l'acide chlorhydrique concentré. Dans ces conditions les groupements éther-sel et nitrile sont saponifiés, et

l'acide tricarbonique qui prend naissance perd une molécule d'acide carbonique en donnant l'acide cherché :

$$\begin{array}{l}(CH^3)^2.C.CO^2C^2H^5\\ \quad\vdots\\ CAz.CH.CO^2C^2H^5\end{array} + HCl + 4H^2O = \begin{array}{l}(CH^3)^2.C.CO^2H\\ \quad\vdots\\ CO^2H.CH.CO^2H\end{array} + AzH^4Cl + 2C^2H^6O$$

$$\begin{array}{l}(CH^3)^2.C.CO^2H\\ \quad\vdots\\ CO^2H.CH.CO^2H\end{array} = CO^2 + \begin{array}{l}(CH^3)^2.C.CO^2H\\ \quad\vdots\\ CH^2.CO^2H.\end{array}$$

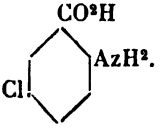
Dans un ballon de 250 cc. surmonté d'un réfrigérant, on introduit :

Ether cyanodiméthylsuccinique.	32 grammes.
Acide chlorhydrique concentré.	50 cc.

puis on chauffe le tout à l'ébullition sur toile métallique jusqu'à disparition de la couche éthérée. On transvase ensuite dans une capsule, on évapore à sec au bain-marie, et on épuise le résidu par l'éther bouillant. La liqueur filtrée est distillée au bain-marie et le résidu est recristallisé dans un peu d'eau, en présence de noir animal. Rendement 13 grammes.

L'acide diméthylsuccinique pur cristallise en petits prismes fusibles à 142-143°, peu solubles dans l'eau froide [Blanc, *Communication particulière*].

B. Préparation de l'acide chloro-5-anthranilique,



Cet acide s'obtient en hydrolysant par l'acide chlorhydrique bouillant l'acétylchloranthranilate de méthyle (Voy. p. 128). Le groupement éther-sel est saponifié très rapidement, tandis que le groupement acétamidé ne l'est qu'après une ébullition prolongée :

$$C^6H^3Cl\begin{cases}CO^2CH^3\\ AzH.COCH^3\end{cases} + HCl + 2H^2O =$$

$$C^6H^3Cl\begin{cases}CO^2H\\ AzH^2,HCl\end{cases} + CH^3CO^2H + CH^3OH.$$

Dans un ballon de 1 000 cc. muni d'un réfrigérant ascendant, on introduit :

Chloro-acétylanthranilate de méthyle..	40 grammes.
Acide chlorhydrique concentré pur....	500 cc.

puis on chauffe à l'ébullition, au bain de sable et en régularisant l'opération par addition de fragments de brique ou de biscuit. La saponification exige 12 à 15 heures; elle est terminée quand tout est dissous. On transvase alors le contenu du ballon dans une capsule et on évapore presque à sec au bain-marie, de façon à chasser l'excès d'acide chlorhydrique. Le résidu est redissous dans le minimum d'eau bouillante [1] et additionné d'une solution concentrée chaude d'acétate de soude (100 gr.). L'acide chloraminé se précipite sous la forme de paillettes blanchâtres qu'on essore après 12 heures de repos et qu'on lave avec un peu d'eau froide. Finalement le produit est purifié par cristallisation dans l'alcool à 60 p. 100. Rendement 25 grammes.

L'acide chloraminobenzoïque se présente sous la forme de fines aiguilles blanches, fusibles à 211-212°, presque insolubles dans l'eau froide; il se décompose au-dessus de cette température en p-chloraniline et acide carbonique [Freundler, *Bull. Soc. Chim.*, (4), **1**, 224].

Hydrolyse par l'acide sulfurique.

A. Préparation de l'acide p-toluique, $CH^3.C^6H^4.CO^2H$.

Cet acide se prépare toujours par saponification du nitrile correspondant :

$$CH^3.C^6H^4.CAz + 2H^2O = CH^3.C^6H^4.CO^2AzH^4$$

On introduit dans un ballon de 1 litre, surmonté d'un réfrigérant ascendant,

Nitrile p-toluique.....	50 grammes
Eau.....	100 —

et

Acide sulfurique concentré.....	550 grammes,

et l'on chauffe le tout au bain de sable pendant environ deux heures. La réaction peut être considérée comme terminée lorsque l'acide p-toluique commence à se sublimer dans le col du ballon.

On laisse alors refroidir, on essore l'acide qui s'est solidifié,

1. Il peut arriver qu'une partie du chlorhydrate de l'acide aminé soit dissocié et qu'il reste un peu d'acide non dissous. En ce cas on rajoutera quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique pur.

on le lave avec un peu d'eau froide et on le fait cristalliser dans l'eau bouillante ou dans l'alcool dilué après l'avoir décoloré au noir animal. Rendement, 85 p. 100 de la théorie.

L'acide p-toluique cristallise en aiguilles incolores qui fondent à 175°. Il bout à 265° et se dissout facilement dans l'eau chaude et dans la plupart des dissolvants organiques. Il est volatil avec la vapeur d'eau [Weith, *D. chem. G.*, **6**, 421; Herb, *Ann. Chem.*, **258**, 10].

B. Préparation de la méthylisoamylcétone,

$$CH^3.CO.CH^2.CH^2.CH<\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}$$

Cette cétone s'obtient en traitant l'éther isobutylacétylacétique par l'acide sulfurique concentré. L'éther cétonique se saponifie en donnant de l'acide instable qui perd immédiatement de l'acide carbonique :

$$\begin{matrix}CH^3CO\\C^4H^9\end{matrix}>CH.CO^2C^2H^5+H^2O=$$

$$\begin{matrix}CH^3-CO\\C^4H^9\end{matrix}>CH^2+CO_2+C^2H^6O.$$

On introduit dans un ballon de 500 cc.

Acide sulfurique concentré.... 200 grammes.

puis on chauffe ce dernier à 90° et l'on ajoute d'un seul coup

Éther isobutylacétylacétique[1].. 45 grammes.

La température s'élève alors de 2 ou 3°, tandis que l'acide se colore en jaune et qu'il se forme un peu de mousse. On agite le ballon pendant 5 minutes, puis on refroidit rapidement sous un courant d'eau aussitôt que l'on commence à percevoir l'odeur de l'anhydride sulfureux.

La solution sulfurique est ensuite versée dans 300 cc. d'eau, ce qui provoque un nouveau dégagement gazeux et la séparation de la cétone sous la forme d'une couche huileuse. Celle-ci est alors entraînée par un courant de vapeur; le distillat est saturé de carbonate de potasse sec, puis épuisé plusieurs fois à l'éther. Enfin l'extrait éthéré est séché sur du carbonate de potasse sec puis rectifié au Le Bel ou au Vigreux. On recueillera la portion 142-145° (rendement 21 gr.); le résidu est constitué

1. Voyez la préparation de ce corps p. 331.

en majeure partie par de l'éther isobutylacétylacétique inaltéré.

La méthyliso-amylcétone se présente sous la forme d'un liquide mobile, d'odeur un peu camphrée, un peu soluble dans l'eau; elle bout à 144° [Bouveault et Locquin, *Bull. Soc. Chim.*, (3), **31**, 1156].

CHAPITRE XII

CRÉATION DE LIAISONS MULTIPLES

GÉNÉRALITÉS. — Nous décrirons dans ce chapitre les principales méthodes permettant de passer des composés saturés aux composés éthyléniques ou acétyléniques de même complexité moléculaire.

CRÉATION DE DOUBLE LIAISON. — Les composés éthyléniques peuvent être préparés :

1° **Par déshydratation des alcools.** Les agents déshydratants les plus employés sont l'*acide sulfurique concentré* (Voy. *Éthylène*, p. 140), l'*acide phosphorique sirupeux* (Ex. : *Éthylène*, Newth, *Chem. Soc.*, **17**, 147) et les *agents catalytiques* comme l'*alumine*, la *silice*, l'*argile* et le *phosphore rouge* sur lesquels on fait passer les vapeurs d'alcool à une température plus ou moins élevée (Ex. : *Ethylène*, *propylène*, Ipatieff, *D. Chem. G.*, **35**, 1058 ; Senderens, *Bull. Soc. Chim.*, (4), **1**, 688 ; Bouveault, *Communication particulière*).

2° **Par enlèvement d'halogène** à un composé dihalogéné dans lequel les atomes d'halogène se trouvent sur deux carbones voisins. Cet enlèvement d'halogène s'effectue le plus souvent au moyen du *zinc* ou du *magnésium* à sec ou en présence d'alcool ou d'éther. (Ex. : *Ethylène dibromé* à partir du tétrabromure d'acétylène, Moureu, *Bull. Soc. Chim.*, (3), **21**, 100.)

3° **Par enlèvement d'hydracide à un dérivé halogéné saturé.** Cette réaction est effectuée soit au moyen d'*alcalis aqueux ou alcooliques* (Voy. *Acide acrylique*, p. 270), soit par la *potasse sèche* (Voy. *Epidibromhydrine*, p. 271), soit encore par les *bases tertiaires* telles que la *diméthylaniline*, la *quinoléine* ou la *pyridine* (Voy. *Fumarate de méthyle*, p. 272).

4° **Par enlèvement d'ammoniaque aux amines saturées.** Cette méthode a été appliquée principalement aux diamines grasses ; elle consiste à soumettre les phosphates d'amines à l'action de la chaleur (Ex. : *Méthylisoprène*, Harries, *D. Chem. G.*, **34**, 300).

5° **Par enlèvement d'alcool aux hydrates quaternaires d'ammonium.** Ce procédé, basé sur une réaction anciennement connue, a été appliqué récemment à la détermination de la constitution des alcaloïdes à noyau azoté ; il consiste à méthyler à fond une amine saturée, à transformer l'iodure quaternaire ainsi obtenu en hydrate et à décomposer ce dernier par la chaleur (Ex. : *Éthylène* à partir de l'hydrate de tétréthylammonium ; W. Hoffmann, *D. Chem. G.*, **14**, 494 ; *Pipérylène*, Hoffmann, *ibid.*, **14**, 659 ; *Acide hydrotropilidène-carbonique* à partir de l'hydroecgonidine, Willstaetter, *ibid.*, **30**, 718, **31**, 2504).

Création de triple liaison. — **La création d'une liaison acétylénique s'effectue toujours en soumettant un dérivé dihalogéné du type R.CHX. CHX.R' à l'action de la potasse sèche, aqueuse ou alcoolique (Ex. : *Phénylacétylène*, Moureu, *Bull. Soc. Chim.*, (3), 25, 311).**

Exemples de création de double liaison.

Enlèvement d'hydracide par la potasse aqueuse.
Préparation de l'acide acrylique, $CH^2=CH.CO^2H$.

L'acide acrylique se prépare en chauffant l'acide β-chloropropionique avec de la potasse aqueuse :

$$CH^2Cl.CH^2.CO^2H + KOH = KCl + H^2O + CH^2=CH.CO^2H$$

On chauffe au réfrigérant ascendant, pendant quatre heures,

Acide β-chloropropionique..... 50 grammes

avec une solution de

Potasse caustique..... 30 grammes
Eau..... 700 —

Après refroidissement, on ajoute

Acide sulfurique au 1/5..... 500 grammes,

et l'on distille le liquide acide en ajoutant de temps en temps de l'eau dans le ballon, de façon à conserver à peu près le même volume. L'acide acrylique est contenu presque totalement dans les deux premiers litres qui ont distillé. Rendement, 80 p. 100.

Cet acide aqueux est transformé ensuite en *sel de plomb*; à cet effet, on le chauffe pendant une ou deux heures au bain-marie, avec un excès d'oxyde de plomb; on filtre, on précipite l'excès de plomb par un courant d'anhydride carbonique, on filtre de nouveau, et on évapore le liquide filtré à froid, dans le vide.

L'*acrylate de plomb*, $(CH^2=CH.CO^2)^2Pb$, cristallise en aiguilles brillantes, solubles dans l'alcool et dans l'eau. Ce sel est desséché complètement dans le vide, puis pulvérisé et mélangé avec son poids de sable sec. Le mélange est introduit dans une cornue tubulée chauffée au bain de sable à 170°; la tubulure de cette cornue est fermée par un bouchon traversé par un tube servant à amener un courant de gaz sulfhydrique sec. L'acide qui distille est condensé au moyen d'un réfrigérant ordinaire (Wislicenus, *Ann. Chem.*, **166**, 2; Moureu, *Ann. Chim. Phys.*, (7), **2**, 145).

L'acide acrylique est un liquide à odeur piquante, qui se solidifie vers 8°, et qui bout à 140°. Il est soluble en toutes proportions dans l'eau (Linnemann, *Ann. Chem.*, **171**, 294).

Enlèvement d'hydracide par la potasse sèche.
Préparation de l'α-épidibromhydrine, $CH^2=CBr.CH^2Br$.

L'α-épidibromhydrine se forme à peu près exclusivement lorsqu'on traite la tribromhydrine de la glycérine par la potasse :

$$CH^2Br\text{-}CHBr\text{-}CH^2Br = HBr + CH^2 = C(Br)\text{-}CH^2Br$$

Dans un ballon de 250 cc. on introduit

Tribromhydrine.....	250	grammes.
Potasse solide.....	60	—

On emploie de la potasse en plaques (à 60 p. 100 environ de KOH) que l'on concasse en fragments de la grosseur d'un pois environ.

Le ballon est relié par un large tube à un réfrigérant descendant auquel est adapté une fiole à vide servant de récipient. Cette fiole sera entourée d'eau glacée.

L'appareil étant monté, on y fait le vide au moyen de la trompe à eau, puis on chauffe doucement le ballon à feu nu au moyen d'un bec de Bunsen que l'on tient à la main. La réaction commence bientôt, on éloigne aussitôt le feu et elle se continue seule avec une grande violence. Quand elle est calmée, on chauffe de nouveau le ballon, mais alors au bain d'huile, jusqu'à 130°, toujours en maintenant le vide, de manière à faire distiller la totalité des produits volatils.

Le liquide distillé est transvasé dans un entonnoir à robinet pour pouvoir décanter la petite quantité d'eau qui a distillé, puis on le sèche sur du chlorure de calcium et on le fractionne dans le vide, dans un ballon de Wurtz.

On obtient ainsi 67 grammes d'épidibromhydrine bouillant à 35° sous 10 mm. et 130 grammes de tribromhydrine non attaquée, bouillant à 94-95° sous la même pression.

L'α-épidibromhydrine est un liquide incolore, insoluble dans l'eau, d'une odeur éthérée. Elle bout à 140-143° à la pression ordinaire [Lespieau, *Ann. Ch. Ph.*, (7), **11**, 234].

Enlèvement d'hydracide par la pyridine.

Préparation du fumarate de méthyle, $\overset{CH.CO^2CH^3}{\underset{CH.CO^2CH^3}{\|}}$

Le fumarate de méthyle résulte de l'enlèvement d'une molécule d'acide bromhydrique au bromosuccinate de méthyle. On effectue cet enlèvement au moyen de pyridine :

$$\begin{matrix} Br\text{-}CH\text{-}CO^2CH^3 \\ | \\ CH^2\text{-}CO^2CH^3 \end{matrix} = HBr + \begin{matrix} CH\text{-}CO^2CH^3 \\ \| \\ CH\text{-}CO^2CH^3 \end{matrix}$$

Dans un ballon de 500 cc. on introduit :

Bromosuccinate de méthyle... 150 grammes.
Alcool à 90 p. 100..... 60 cc.

Puis on ajoute d'un seul coup

Pyridine sèche..... 100 grammes.

Le mélange s'échauffe un peu; on refroidira au besoin sous le robinet. Au bout de quelques heures, la réaction est achevée; le fumarate de méthyle est cristallisé en partie. On verse le tout dans l'eau froide, puis on essore le précipité, on le lave à l'eau, on le sèche sur l'acide sulfurique et on le purifie par cristallisation dans l'alcool bouillant. Rendement 57 gr.

Le fumarate de méthyle cristallise en belles aiguilles blanches fusibles à 102°, peu solubles à froid dans l'alcool et dans l'éther [Dubreuil, *C. R.*, **135**, 870].

CHAPITRE XIII

CRÉATION DES GROUPEMENTS AMIDÉS. ACIDYLATION ET ALCOYLATION DE L'AMMONIAQUE ET DES AMINES

Nous décrirons dans ce chapitre les principales méthodes de préparation des groupements amines primaires, secondaires et tertiaires, des amides d'acides substituées ou non-substituées, et des imides.

Groupement Amine primaire.

GÉNÉRALITÉS. — Les amines primaires peuvent être obtenues par réduction de divers composés azotés, tels que les dérivés nitrés et nitrosés, les oximes et hydrazones, les nitriles et les azoïques (Voy. CHAPITRE VII, p. 185).

Outre ces méthodes de réduction, on peut employer les procédés suivants.

1° *Action de l'ammoniaque sur les dérivés halogénés.* Ce procédé fournit en général un mélange d'amines primaire, secondaire, tertiaire et de dérivé quaternaire (Hoffmann, *Ann. Chem.*, **74**, 159, *D. Chem. G.*, **3**, 109); on l'applique fréquemment à la préparation des acides aminés (Voy. *Alanine*, p. 274).

2° *Action du brome et des alcalis sur les amides.* (*Voy. Méthylamine*, p. 275); on emploie quelquefois aussi l'*hypochlorite de soude* (Ex. : *Acide anthranilique*, Graebe, *D. Chem. G.*, **35**, 2747; Ullmann, *Travaux pratiques de Chimie organique*, p. 157).

3° *Décomposition des isocyanates ou des isosulfocyanates alcooliques* par les alcalis ou les acides minéraux (Voy. *Allylamine*, p. 277; Würtz, C. R. **28**, 224.

4° *Hydrolyse des iodalcoylates d'hexaméthylène-tétramine* (Voy. *Isoamylamine*, p. 277).

5° *Hydrolyse des phtalimides substituées* par l'acide chlorhydrique (Voy. *Benzylamine*, p. 279).

6° Transformation *des éthers sels ou des amides en* C^n en *hydrazides, azides et uréthanes et hydrolyse de ces derniers en alcool, acide carbonique et amine en* C^{n-1}. Cette méthode s'applique aussi à l'obtention des *diamines* (Voy. *Ethylène-diamine*, p. 281).

Tous les procédés précédents s'appliquent exclusivement à la série grasse, à l'exception de la 2e et de la 6e méthode (et de la 1re dans le cas des dérivés nitrohalogénés, Ex. : *Dinitraniline-2-4*, *Trinitraniline 2-4-6*, Clemm, *D. Chem. G.*, **3**, 126, 127). Les amines aromatiques peuvent être obtenues en faisant agir sur un phénol du *chlorure de zinc* ou du *chlorure de calcium ammoniacal* (Voy. β-*Naphtylamine*, p. 283).

Exemples de préparation d'amines primaires.

Action de l'ammoniaque sur un dérivé halogéné (1re méthode d'Hoffmann). Préparation de l'alanine, $CH^3.CH(AzH^2).CO^2H$.

L'alanine ou acide α-aminopropionique prend naissance à peu près exclusivement quand on chauffe de l'acide α-bromopropionique avec de l'ammoniaque saturée à 0° :

$$CH^3.CHBr.CO^2H + 2AzH^3 = CH^3.CH(AzH^2).CO^2H + AzH^4Br.$$

Dans un ballon de 1 000 cc. placé dans un mélange réfrigérant, on introduit

Ammoniaque pure..... 200 cc.

puis on sature ce liquide de gaz ammoniac sec à refus. Ceci fait, on introduit peu à peu, au moyen d'un tube à brome, en agitant et en refroidissant énergiquement :

Acide α-bromopropionique[1]... 50 grammes.

Le contenu du ballon est ensuite réparti entre 8 ou 10 tubes en verre vert, que l'on scelle et que l'on chauffe pendant une journée au bain de sel. Après refroidissement on ouvre les tubes sans précaution spéciale, on transvase dans une capsule et on évapore au bain-marie de façon à réduire le volume à 60 cc. environ; s'il se déposait des cristaux à froid, on les redissoudrait dans un peu d'eau. On ajoute alors à la

1. L'acide α-bromopropionique se prépare par le procédé décrit pour l'acide α-bromisobutyrique, en employant 120 gr. d'acide propionique, 22 grammes de phosphore rouge et 500 grammes de brome sec. Le bromure brut est ensuite transvasé dans un tube à brome; ce dernier traverse le bouchon d'un ballon de 1000 cc. qui est muni également d'une allonge et d'un réfrigérant ascendant; dans le ballon se trouve de l'eau (200 ccm. environ) qu'on porte à l'ébullition, tandis qu'on fait couler le bromure goutte à goutte. Après refroidissement, on filtre sur du papier mouillé, on épuise 3 fois par 300 cc. d'éther, on sèche l'extrait sur du chlorure de calcium, on chasse l'éther au bain-marie et on rectifie dans le vide. La portion passant de 85 à 105° sous 13 mm. sera refractionnée et fournira environ 130 gr. d'acide α-bromopropionique pur, bouillant à 102-105° sous 13 mm. et se solidifiant à 0°.

liqueur 300 cc. d'alcool, et on laisse reposer une nuit en vase clos. Dans ces conditions l'alanine se dépose abondamment, sans entraîner de quantité notable de bromure d'ammonium. On essore, on lave avec un peu d'alcool à 80 p. 100, on concentre les eaux-mères au volume minimum et l'on rajoute au résidu 5 volumes d'alcool. Le dépôt ainsi obtenu est réuni au premier, le tout est dissous dans le moins d'eau possible et reprécipité par 5 ou 6 volumes d'alcool. Cette fois l'alanine qui se sépare est exempte de bromure; on l'essore, on la lave avec un peu d'alcool à 80 p. 100, puis à l'alcool à 96 p. 100 et on la sèche dans le vide. Rendement 14 à 15 gr.

L'alanine *r* cristallise en paillettes blanches assez solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool; elle fond à 295° en se décomposant [Kekulé, *Ann. Chem.*, **130**, 18. — Voy. aussi E. Fischer et Mouneyrat, *Bull. Soc. Chim.*, (3), **25**, 62].

Action du brome et de la potasse sur une amide. (2e méthode d'Hoffmann). Préparation de la méthylamine, $CH^3.AzH^2$.

La méthylamine se prépare industriellement par réduction de l'hexaméthylène-tétramine $C^6H^{12}Az^4$ (combinaison d'aldéhyde formique et d'ammoniaque). On l'obtient tout à fait exempte de diméthylamine et de triméthylamine en traitant l'acétamide (1 mol.) par le brome (1 mol.) et la potasse diluée à 10 p. 100 (1 mol.). Il se forme dans ces conditions de l'acétamide bromée, qu'on décompose ensuite à chaud par un excès d'alcali [1] :

$$CH^3.COAzH^2 + Br^2 + KOH = CH^3.COAzHBr + KBr + H^2O.$$
$$CH^3COAzHBr + 3KOH = CH^3.AzH^2 + KBr + K^2CO^3 + H^2O.$$

Pratiquement, il n'est pas nécessaire d'isoler l'amide bromée.

On introduit dans un verre à pied entouré d'un mélange réfrigérant

Acétamide pulvérisée..... 70 grammes,

et l'on ajoute par petites portions

Brome..... 85 grammes,

en agitant constamment la masse avec un agitateur en verre

1. Cette méthode est applicable à toutes les amides des acides monobasiques. Toutefois, à partir du terme en C^7 ou C^8, il se forme des proportions très notables de nitrile, et les rendements en amines deviennent mauvais.

épais. Cette opération doit être faite sous une hotte à fort tirage.

On verse ensuite sur la masse pâteuse ainsi obtenue une solution froide de potasse à 10 p. 100, en continuant à agiter jusqu'à ce que tout soit dissous et que la liqueur ait pris une coloration jaune paille.

On dispose d'autre part un appareil distillatoire composé d'un ballon relié à un réfrigérant descendant, et dont le bouchon porte un second trou donnant passage à un tube à brome. L'extrémité du réfrigérant est en communication au moyen d'une allonge coudée avec un premier flacon contenant de la potasse solide, suivi d'un deuxième et d'un troisième flacon contenant de l'acide chlorhydrique et destinés à absorber la méthylamine.

On introduit dans le ballon une solution de potasse à 30 p. 100 (500 grammes environ), et on le chauffe à 60-70° au moyen d'un bain-marie bien réglé. Lorsque la température indiquée est atteinte, on laisse tomber goutte à goutte, au moyen de l'entonnoir à robinet, la solution alcaline de l'amide bromée; ceci fait, on laisse reposer le tout pendant une demi heure en maintenant la même température, puis on enlève le bain et l'on distille à feu nu.

La méthylamine se dégage en même temps qu'un peu d'ammoniaque, en entraînant de l'eau dont la majeure partie est arrêtée par le premier flacon à potasse. Elle est absorbée complètement dans le laveur à acide chlorhydrique.

On obtient ainsi une solution aqueuse renfermant du chlorhydrate de méthylamine et du chlorure d'ammonium. Cette solution est évaporée à sec, puis épuisée par l'alcool absolu, qui ne dissout que le sel de méthylamine et qui l'abandonne ensuite tout à fait pur par évaporation.

Si l'on veut régénérer la méthylamine, on chauffera son chlorhydrate avec la quantité calculée de potasse solide dans une petite cornue en verre vert, et l'on recueillera la méthylamine soit dans de l'eau distillée, soit dans un matras d'essayeur entouré d'un mélange de neige et de sel. Dans ce dernier cas, on séchera complètement la méthylamine en la faisant passer à travers un tube garni de fragments de potasse caustique.

Le rendement en méthylamine est de 70 p. 100 de la théorie.

La méthylamine bout à 6°. Elle est très avide d'eau. Ses solutions possèdent des propriétés plus fortement basiques que l'ammoniaque.

Le *chlorhydrate*, $CH^3AzH^2.HCl$, cristallise en paillettes déliquescentes solubles dans l'alcool, et le *chloroplatinate* en tables jaunes hexagonales [A. W. Hofmann, *D. chem.*, *G.* **15**, 765].

Décomposition d'un isosulfocyanate alcoolique. Préparation de l'allylamine, $CH^2=CH.CH^2AzH^2$.

L'allylamine s'obtient facilement en décomposant l'essence de moutarde (isosulfocyanate d'allyle) par l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique :

$$C^3H^5AzCS + H^2O = COS + C^3H^5AzH^2.$$

On chauffe au bain-marie, dans un ballon de 500 cc. muni d'un réfrigérant ascendant,

Essence de moutarde..... 50 grammes

et

Acide chlorhydrique à 20 p. 100. 200 cc.

Lorsque la couche huileuse a complètement disparu (au bout de cinq heures environ), on évapore à siccité le contenu du ballon; on décompose le chlorhydrate d'allylamine dissous dans un peu d'eau par de la potasse solide, on décante la base qui surnage, on la sèche sur de la potasse, puis sur du sodium, et on la rectifie jusqu'à ce qu'elle distille à point fixe.

La fraction 55-58° constitue de l'allylamine pure.

Rendement, 75 p. 100 de la théorie.

L'allylamine est un liquide mobile doué d'une odeur irritante, qui se dissout en toutes proportions dans l'eau, et qui bout à 56° [Wurtz; A. W. Hofmann, *D. chem. G.*, **1**, 182; Gabriel et Eschenbach, *ibid.*, **30**, 1124].

Hydrolyse d'un iodalcoylate d'hexaméthylène-tétramine. Préparation de l'iso-amylamine, $(CH^3)^2.CH.CH^2.AzH^2$.

Les amines primaires à poids moléculaire élevé ne peuvent être préparées facilement par la réaction de Hofmann. M. Delépine a montré qu'on pouvait les obtenir avec des rendements de plus de 90 p. 100 en combinant avec l'hexaméthylène-tétramine le chlorure ou l'iodure alcoolique correspondant, et en distillant ensuite le produit avec de l'alcool et de l'acide chlorhydrique. Ces deux réactions peuvent être représentées, dans le cas de l'amylamine, par les équations suivantes :

$C^6H^{12}Az^4$	+	$C^5H^{11}I$	=	$C^6H^{12}Az^4.C^5H^{11}I$
Hexaméthylène-tétramine		Iodure d'amyle		Iodamylate d'hexaméthylène-tétramine

$$C^6H^{12}Az^4.C^5H^{11}I + 3HCl + 12C^2H^5OH =$$
$$6\,CH^2(OC^2H^5)^2 + 3AzH^4Cl + C^5H^{11}AzH^2.HI$$
Diéthylformal — Iodhydrate d'amylamine

L'hexaméthylène-tétramine nécessaire à cette préparation sera obtenue de la façon suivante :

On mélange 500 cc. d'aldéhyde formique commerciale à 30 p. 100 avec de l'ammoniaque concentrée, et l'on évapore la solution dans une capsule, à feu nu, aussi rapidement que possible en ajoutant goutte à goutte de l'ammoniaque, de façon à se trouver toujours en présence d'un excès de cette dernière. Au fur et à mesure qu'il se dépose du produit, on le sépare, on l'essore et on continue à évaporer le liquide filtré. Le produit obtenu peut être employé tel quel ou bien cristallisé dans l'alcool absolu bouillant.

On introduit dans un ballon de 500 cc. muni d'un réfrigérant ascendant.

Hexaméthylène-tétramine pulvérisée et sèche.	140 gr.
Chloroforme.....	400 —

et

Iodure d'amyle.....	125 —

puis l'on chauffe doucement jusqu'à ce que le chloroforme commence à bouillir.

La combinaison s'effectue rapidement dans ces conditions, et l'iodamylate se dépose sous la forme de lamelles nacrées, insolubles dans le chloroforme.

Au bout d'une demi-heure, on laisse refroidir, on filtre, on essore le précipité à la trompe et on le lave avec un peu de chloroforme froid.

On introduit ensuite dans un ballon de 1 litre le mélange suivant :

Iodamylate d'hexaméthylène-tétramine.	250 gr.
Acide chlorhydrique concentré.....	110 —
Alcool à 95°.....	250 —

et on relie ce ballon à un réfrigérant descendant, puis l'on chauffe graduellement. Le liquide se sépare peu à peu en deux couches, dont la plus légère est constituée par du diéthylformal, et dont l'autre renferme de l'alcool, de l'eau, du chlorure d'ammonium et du chlorhydrate d'amylamine. On continue à chauffer doucement, jusqu'à ce que la couche supérieure n'augmente plus, puis on élève la température de façon à distiller la majeure partie du formal.

Le résidu est filtré pour éliminer le chlorure d'ammonium qui s'est déposé, et la liqueur filtrée est réintroduite dans l'appareil distillatoire. On y ajoute 40 gr. d'acide chlorhydrique concentré et 180 gr. d'alcool, et on recommence une première, puis une deuxième fois l'opération qui vient d'être décrite.

Après la troisième distillation, la décomposition de l'iodamylate est tout à fait complète. La dernière liqueur filtrée est évaporée à sec, et le résidu chauffé avec le double de son poids de potasse caustique dans une cornue en verre vert reliée à un réfrigérant. Après expulsion de l'ammoniaque, il passe vers 90-100° de l'amylamine presque pure qu'il suffit de sécher sur de la potasse fondue et de rectifier une fois ou deux pour l'obtenir absolument pure.

Le rendement total dans cette préparation est de 85 p. 100.

L'amylamine se présente sous la forme d'un liquide à odeur désagréable, qui bout à 95° [Delépine, *Bull. Soc. Chim.*, (3), **13**, 355; **17**, 291].

Le diéthylformal, produit accessoire de cette préparation, sera purifié par distillation fractionnée. Il bout à 88°.

Hydrolyse d'une phtalimide substituée. Préparation de la benzylamine, $C^6H^5.CH^2.AzH^2$.

La benzylamine s'obtient par hydrolyse de la benzylphtalimide, que l'on prépare en traitant la phtalimide potassée par le chlorure de benzyle.

Les équations suivantes rendent compte de la série des réactions.

$$C^6H^4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>AzH + KOH = H^2O + C^6H^4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>AzK$$

$$C^6H^4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>AzK + ClCH^2C^6H^5 = KCl + C^6H^4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>AzCH^2\text{-}C^6H^5$$

$$C^6H^4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>Az\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5 + 2H^2O = C^6H^4<\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} + H^2Az\text{-}CH^2.C^6H^5$$

La phtalimide potassée nécessaire à cette préparation, s'obtient de la façon suivante : on dissout à chaud

Phtalimide pulvérisée..... 50 grammes.

dans

Alcool à 90 p. 100..... 1 500 cc.

On filtre s'il y a lieu et l'on ajoute rapidement à la liqueur chaude une dissolution de

Potasse..... 35 grammes.

dans

Alcool..... 200 cc.

puis on refroidit rapidement sous le robinet. Il se fait un précipité de lamelles nacrées que l'on essore dès que la solution est froide. On lave à l'alcool et l'on sèche sur l'acide sulfurique. Le rendement est de 55 grammes de phtalimide potassée.

Benzylphtalimide. — On enferme dans un tube scellé :

Phtalimide potassée pulvérisée. 15 grammes.
Chlorure de benzyle..... 9 —

et l'on chauffe ce tube pendant 6 heures à 200°.

Après refroidissement, le contenu du tube est chauffé avec de l'eau afin d'éliminer la phtalimide potassée en excès et le chlorure de sodium formé dans la réaction. Le résidu, essoré et séché sur l'acide sulfurique, est cristallisé dans 40 à 50 cc. d'alcool bouillant.

On obtient ainsi 10 grammes de benzylphtalimide, soit un rendement d'environ 60 p. 100.

La benzylphtalimide cristallise dans l'alcool bouillant en aiguilles blanches fusibles à 115-116°, peu solubles à froid.

Benzylamine. — On enferme dans un tube scellé :

Benzylphtalimide..... 15 grammes.
Acide chlorhydrique concentré. 20 cc.

et l'on chauffe à 200° pendant 2 à 3 heures.

Le contenu de deux tubes semblables est transvasé dans une fiole de 500 cc., chaque tube étant rincé avec un peu d'eau distillée. On sursature la liqueur acide avec de la lessive de soude ,en refroidissant sous le robinet; on ajoute même une certaine quantité de soude solide, de manière à séparer la benzylamine sous forme d'une couche huileuse qu'on rassemble avec 100 cc. d'éther. On épuise ensuite la liqueur alcaline à deux reprises avec 100 cc. d'éther chaque fois. Les solutions éthérées réunies sont séchées sur le carbonate de potassium, l'éther est chassé au bain-marie et le résidu fractionné dans un petit ballon.

On obtient 11,9 grammes de benzylamine bouillant à 182-183° sous 758 mm.

La benzylamine est un liquide incolore, très soluble dans l'eau, d'une odeur ammoniacale bouillant à 184°,5. Sa densité à 15° est de 0,9865. Elle absorbe l'acide carbonique de l'air et

forme avec les acides des sels bien cristallisés [Gabriel, *D. Chem. G.*, **20**, 2227].

Transformation d'une azide en amine.

Préparation de l'éthylènediamine, $\begin{matrix}CH^2-AzH^2\\ |\\ CH^2-AzH^2\end{matrix}$.

On préparera l'éthylène-diamine à partir du succinate de méthyle. Cet éther, chauffé avec l'hydrate d'hydrazine, fournit l'*hydrazide succinique* :

$$\begin{matrix}CO^2CH^3\\ |\\ CH^2\\ |\\ CH^2\\ |\\ CO^2.CH^3\end{matrix} + 2\begin{matrix}AzH^2\\ |\\ AzH^2\end{matrix} = \begin{matrix}COAzH.AzH^2\\ |\\ CH^2\\ |\\ CH^2\\ |\\ COAzH.AzH^2\end{matrix} + 2CH^3OH$$

Celle-ci, traitée par l'acide nitreux, se transforme en *azide* :

$$C^2H^4(CO.AzH.AzH^2)^2+2AzO^2H=C^2H^4\left(COAz<\begin{matrix}Az\\ \|\\ Az\end{matrix}\right)^2+4H^2O.$$

L'azide, sous l'influence de l'alcool, engendre l'*uréthane* :

$$C^2H^4(COAz^3)^2+2C^2H^5.OH=C^2H^4(AzH.CO^2C^2H^5)^2+2Az^2,$$

qui est décomposé lui-même par l'acide chlorhydrique en chlorure d'éthyle et éthylène-diamine :

$$C^2H^4(AzH.CO^2C^2H^5)^2+2HCl=2CO^2+2C^2H^5Cl+C^2H^4<\begin{matrix}AzH^2\\ AzH^2\end{matrix}$$

On chauffe à l'ébullition, au réfrigérant ascendant,

Hydrate d'hydrazine fumant[1].. 75 grammes,

1. L'hydrate d'hydrazine nécessaire à cette préparation s'obtient facilement de la façon suivante : 200 grammes (1 molée.) de sulfate d'hydrazine sont dissous à chaud avec 106 gr. (0 mol. 5) de carbonate de potassium, dans le minimum d'eau nécessaire (250 ccm. environ). On refroidit rapidement, puis on essore et on lave à la trompe avec peu d'eau le sulfate de potassium qui s'est déposé. Le liquide est versé dans une solution de 35 gr. (1 molée.) de sodium dans 1000 cc. d'alcool à 96 p. 100. On chauffe 1 heure à l'ébullition, on refroidit rapidement et l'on essore le sulfate de sodium qui s'est déposé et qu'on lave à l'alcool. On distille l'alcool au bain-marie, puis on fractionne le résidu à feu nu. On recueille à part les fractions 105°-117° et 117°-120°. Cette dernière est constituée par l'hydrate d'hydrazine fumant. La fraction 105-117° soumise à un nouveau fractionnement fournira encore un peu de produit 117-120°. Le rendement total est de 70 grammes d'hydrate d'hydrazine bouillant à 117°-120°.

et l'on y ajoute par petites portions

Succinate de méthyle ..... 75 grammes,

en attendant pour faire une nouvelle addition que l'éther soit complètement dissous. La réaction s'effectue assez lentement au premier abord. Lorsqu'elle est terminée, on chauffe encore pendant quatre ou cinq heures à l'ébullition, puis on laisse refroidir.

L'hydrazide succinique cristallise par refroidissement. On peut la transformer directement en *azide*, ou la purifier en la broyant avec une très petite quantité d'alcool méthylique froid. Les impuretés se dissolvent presque totalement, et il suffit ensuite d'essorer le résidu et de le faire cristalliser dans l'alcool bouillant pour obtenir l'hydrazide tout à fait pure. Le rendement est de 50-60 gr.

Alors on dissout dans

Eau..... 3000 cc.
Hydrazide succinique..... 60 grammes

et on y ajoute une solution de

Nitrite de sodium..... 70 grammes

dans

Eau..... 100 grammes.

L'opération doit être faite dans un vase cylindrique à parois épaisses, de 2 litres de capacité; on ajoute quelques morceaux de glace, puis de l'acide acétique jusqu'à réaction fortement acide. L'azide se précipite peu à peu sous la forme d'une poudre cristalline blanche, insoluble dans l'eau. On laisse reposer le tout pendant quelques heures en maintenant la température voisine de 0° par des additions de glace, puis l'on essore rapidement le précipité, on le lave deux ou trois fois avec de l'eau glacée, et on le sèche sur une assiette poreuse sous une cloche, au-dessus de l'acide sulfurique [1]. L'azide peut être purifiée complètement par une cristallisation dans le chloroforme, mais elle doit être conservée le moins longtemps possible à cause de sa grande altérabilité. Rendement, 55 gr.

On dissout ensuite l'azide dans 100 gr. d'alcool absolu, et l'on chauffe la solution au réfrigérant ascendant, en évitant une élévation trop rapide de température tant que le dégage-

1. L'azide succinique est un corps explosif qui ne doit être ni chauffé ni broyé.

ment d'azote n'est pas à peu près terminé. On termine la réaction en chauffant au bain-marie pendant cinq ou six heures.

L'alcool en excès est ensuite chassé par évaporation ou distillation, et le résidu qui constitue l'uréthane, $C^2H^4(AzHCO^2C^2H^5)^2$, est purifié par des cristallisations dans l'alcool ou chauffé directement en tube scellé à 120°, et par portions de 5 grammes au plus, avec de l'acide chlorhydrique fumant.

On aura soin de ne pas remplir les tubes au delà de la moitié. La décomposition de l'uréthane est complète au bout de cinq ou six heures.

On ouvrira les tubes avec précaution, pour laisser échapper l'acide carbonique et le chlorure d'éthyle; on reprendra le résidu par un peu d'eau, et l'on évaporera à siccité la solution filtrée.

On obtient ainsi du chlorhydrate d'éthylène-diamine à peu près pur, qu'on fera cristalliser dans l'eau ou dans l'alcool très dilué. On décomposera ensuite ce sel en le distillant avec le double de son poids de baryte caustique, dans une petite cornue tubulée en verre vert munie d'un réfrigérant descendant.

L'éthylène-diamine sera desséchée et purifiée ensuite par une ou deux rectifications sur le sodium. Rendement maximum pour les quantités indiquées, 30 grammes.

L'éthylène-diamine constitue un liquide mobile, doué d'une odeur vireuse, qui bout à 116°,5.

Elle se dissout facilement dans l'eau, avec laquelle elle forme un *hydrate*, $C^2H^4 < \begin{matrix} AzH^2 \\ AzH^2 \end{matrix}, H^2O$, qui n'est pas décomposable par la baryte, mais seulement par le sodium (Hofmann, *D. chem. G.*, **4**, 666; Kraut, *Ann. Chem.*, **212**, 254; Curtius, *J. prakt. Chem.*, (2), **52**, 221).

Action du chlorure de zinc ammoniacal sur un phénol.

Préparation de la β-naphtylamine,

La β-naphtylamine se prépare généralement en chauffant le β-naphtol avec du chlorure de zinc (ou de calcium) ammoniacal :

$$C^{10}H^7.OH + AzH^3 = C^{10}H^7.AzH^2 + H^2O.$$

On introduit dans un ballon de 250 cc. de capacité :

β naphtol..... 20 grammes.

et

Chlorure de zinc ammoniacal[1]. 80 grammes.

on adapte sur le ballon un bouchon traversé par un tube effilé, et on chauffe au bain d'huile, à 200-210°, pendant deux heures environ. Pendant l'opération, il se dégage de notables quantités d'eau, mais presque pas d'ammoniaque. Au bout de ce temps, on laisse refroidir la masse qui se sépare en deux couches, on ajoute de la soude (50 gr. de lessive ordinaire), et on fait bouillir le tout pendant quelques minutes, puis on décante dans un ballon de 1 litre, et on soumet le produit brut à un entraînement par la vapeur d'eau surchauffée. Dans ces conditions, la β-naphtylamine est entraînée totalement.

Pour l'isoler, on concentre le liquide qui a distillé. La base se dépose par refroidissement; il suffit d'une nouvelle cristallisation pour l'obtenir tout à fait pure. Rendement, 35-40 p. 100.

Le résidu de l'entraînement à la vapeur d'eau renferme une certaine quantité de *dinaphtylamine* $(C^{10}H^7)^2AzH$, qu'on peut extraire en épuisant ce résidu par un peu de benzène. La solution benzénique est ensuite évaporée, et le résidu est cristallisé dans l'alcool.

La β-naphtylamine se présente sous la forme de paillettes nacrées, fusibles à 111-113°. Elle distille vers 294°, et est assez soluble dans l'eau bouillante. Le chlorure ferrique ne la colore pas.

La dinaphtylamine cristallise en paillettes fusibles à 170°,5; elle est soluble dans l'alcool et dans le benzène [Merz et Weith, *D. chem. G.*, **13**, 1300; **14**, 2343; Calm, *ibid.*, **15**, 613].

II. Amines secondaires et tertiaires. Ammoniums quaternaires.

GÉNÉRALITÉS. — **Les amines secondaires grasses** se préparent par la méthode d'Hoffmann, c'est-à-dire en faisant agir un *dérivé halogéné* sur une *amine primaire* [2]. La réaction va généralement plus loin, de sorte

1. Pour préparer le chlorure de zinc ammoniacal, on fait passer jusqu'à refus un courant de gaz ammoniac sec à travers un tube de verre vert ou de porcelaine dans lequel on a disposé du chlorure de zinc fondu et pulvérisé. La combinaison se fait avec une certaine énergie. Après refroidissement, on pulvérise la masse, et on la conserve dans un vase sec.

2. Pour préparer une amine mixte, on choisira les matières premières de telle façon que les groupements $C^6H^5.CH^2$, CH^3 et $CH^2=CH.CH^2$, soient introduits avant tous les autres et dans l'ordre précédent. Ceci sous peine d'observer des substitutions de radicaux.

qu'on se trouve en présence d'un mélange de 3 amines qu'on sépare par l'acide azoteux (Voy. *Méthylisoamylamine*, p. 286), soit par la méthode des dérivés benzène-sulfonés (Hinsberg, *D. Chem. G.*, **23**, 2963, **38**, 906; Solonina, *J. Russe phys. chim.*, **29**, 404, **31**, 640; *Bull. Soc. Chim.*, (3), **20**, 154; (3), **24**, 42); ce dernier procédé consiste à faire réagir le chlorure benzène-sulfonique sur les trois amines, à isoler de suite l'amine tertiaire non transformée par l'acide chlorhydrique dilué, et à séparer ensuite les dérivés acidylés des deux autres amines en utilisant la solubilité du dérivé primaire dans les alcalis. Cette méthode nécessite que les dérivés benzène-sulfonés soient solides. On a souvent avantage à remplacer le sulfo-chlorure de benzène par ceux de toluène (para), de naphtalène (β) ou d'anthraquinone (β) [Hedin, *D. Chem. G.*, **23**, 3198; E. Fischer et Bergell, *ibid.*, **35**, 3779; Hinsberg, *D. Chem. G.*, **33**, 3526]. Les amines secondaires grasses s'obtiennent également par décomposition des *paranitrosanilines dialcoylées* par les alcalis (Voy. *Éthylméthylamine*, p. 288 et aussi *Diéthylamine*, Norris, Kimberley, *Am. Chem. Journ.*, **20**, 60]. Les **amines secondaires aromatiques mixtes** se préparent : 1° Par action d'un *dérivé halogéné* sur une *amine primaire* (Ex. : *Ethylaniline*, Hoffmann, *Ann. Chem.*, **74**, 128. Voy. aussi Pinner et Franz, *D. Chem. G.*, **38**, 1539) ou sur son *dérivé acétylé sodé* (Ex. : *Méthylaniline*, Hepp, *D. Chem. G.*, **10**, 328); 2° Par action du *chlorure d'acétyle* sur une *amine aromatique tertiaire mixte* :

$$CH^3COCl + C^6H^5.Az(CH^3)^2 = C^6H^5.Az\begin{matrix}COCH^3\\CH^3\end{matrix} + CH^3Cl$$

(V. Auger, *C. R.*, **139**, 299). On peut également employer le *bromure de cyanogène* et saponifier ensuite la cyanamide formée :

$$CAzBr + C^6H^5Az(CH^3)^2 = C^6H^5.Az\begin{matrix}CAz\\CH^3\end{matrix} + CH^3Br$$

(von Braun, *D. Chem. G.*, **33**, 1438, 2728; **35**, 1279).

Les **amines secondaires aromatiques** s'obtiennent en chauffant les *amines primaires* avec leur *chlorhydrate*, en vase clos à 220° (Ex. : *Diphénylamine*, Girard, de Laire et Chapoteaut, *C. R.*, **63**, 93). La *réaction d'Hoffmann* n'est directement applicable que dans le cas de *dérivés nitro-halogénés* (Voy. *Dinitrodiphénylamine*, p. 289); toutefois on peut la généraliser en opérant en présence de cuivre catalytique (Ex. : *Acide phénylanthranilique*, Ullmann, *D. Chem. G.*, **36**, 2382).

Les **amines tertiaires grasses et aromatiques mixtes** se préparent uniquement par la réaction d'Hoffmann. Les dérivés aromatiques secondaires et tertiaires peuvent être séparés par acétylation (Voy. *Méthyléthylaniline*, p. 289).

Ammoniums quaternaires. — Les *iodures d'ammoniums* se forment par combinaison directe d'un *iodure alcoolique* avec une *amine tertiaire* (Ex. : *Iodure de triméthylphénylammonium*, Lauth, *Bull. Soc. Chim.*, (2), **7**, 448); pour certaines bases cycliques, il est nécessaire de chauffer les composants à 100°, en vase clos (Ex. : *Bromopropylate de quinoléine*, Claus et Collischonn, *D. Chem. G.*, **19**, 2502).

Pour passer des iodures aux chlorures ou aux hydrates, on agitera la solution aqueuse des premiers avec du chlorure ou de l'oxyde d'argent précipités humides.

Exemples de préparation d'amines secondaires et tertiaires.

Action d'un iodure alcoolique sur une amine primaire. Préparation de la méthylisoamylamine et de la diméthylisoamylamine. $CH^3.AzH.C^5H^{11}$ et $(CH^3)^2Az.C^5H^{11}$.

Ces deux amines se forment en même temps que l'iodure quaternaire, lorsqu'on fait agir l'iodure de méthyle sur l'isoamylamine.

$$CH^3I + 2C^5H^{11}.AzH^2 = C^5H^{11}AzHCH^3 + C^5H^{11}AzH^2.HI$$
$$2C^5H^{11}.AzH.CH^3 + CH^3I = C^5H^{11}Az(CH^3)^2 + C^5H^{11}AzHCH^3.HI$$
$$C^5H^{11}Az(CH^3)^2 + CH^3I = C^5H^{11}Az(CH^3)^3I.$$

En entraînant ensuite le produit de la réaction par la vapeur en présence de potasse, on isole les bases primaire, secondaire et tertiaire qui seront ensuite séparées au nitrite; l'hydrate quaternaire est fixe dans ces conditions.

Dans un ballon de 1000 cc. surmonté d'un tube à brome et d'un réfrigérant ascendant, on introduit :

Iso-amylamine..... 85 grammes,

puis on refroidit le ballon en l'entourant d'eau glacée et on y fait couler peu à peu en agitant

Iodure de méthyle..... 140 grammes.

La réaction est assez énergique. Lorsque tout l'iodure est ajouté on chauffe une heure ou deux au bain-marie, puis on laisse refroidir et l'on introduit par le tube à brome.

Lessive de potasse à 20 p. 100..... 400 cc.

Les iodalcoylates qui s'étaient solidifiés sont décomposés, et les amines se séparent sous la forme d'huile. On les entraîne par un courant de vapeur en chauffant le ballon au bain d'huile à 150° et en refroidissant énergiquement le récipient dans lequel on recueille le produit.

On obtient ainsi un mélange d'amylamine, de méthylamylamine et de dérivé diméthylé, partiellement dissous dans une certaine quantité d'eau. On refroidit le récipient en l'entourant de glace et de sel, et on sature *exactement* la liqueur par l'acide chlorhydrique dilué en présence de tournesol. On ajoute ensuite

Nitrite de sodium à 95 p. 100... 50 grammes.

puis on adapte au ballon un tube à brome et un réfrigérant ascendant, et on fait couler peu à peu, en agitant et sans refroidir, de l'acide chlorhydrique dilué (1 : 1) jusqu'à ce que

la réaction acide persiste définitivement, et qu'il y ait de l'acide azoteux mis en liberté. On achève la réaction en chauffant une demi-heure au bain-marie.

Dans ces conditions, l'amylamine est décomposée en amylène, en chlorure d'amyle, en alcool amylique et en azote qui se dégage :

$$C^5H^{11}AzH^2.HCl + AzO^2Na = NaCl + C^5H^{11}OH + H^2O + Az^2$$

$$C^5H^{11}AzH^2.HCl + AzO^2Na = NaCl + 2H^2O + Az^2 + C^5H^{10}$$

tandis que la méthylamylamine se transforme en un *dérivé nitrosé* :

$$C^5H^{11}AzH.CH^3.HCl + AzO^2Na = NaCl + C^5H^{11}Az(AzO).CH^3 + H^2O$$

et que l'amine tertiaire reste inaltérée.

Le dérivé nitrosé se sépare à la surface, mélangé avec les dérivés amyliques; on décante, on lave la couche huileuse (A) avec un peu d'acide chlorhydrique dilué (5 p. 100) froid, et on réunit les liquides de lavage à la solution aqueuse primitive (B).

La portion A est chauffée à l'ébullition pendant quelques heures à l'ascendant avec

Acide chlorhydrique concentré..... 200 cc.

Dans ces conditions l'amine secondaire est régénérée.

Quand les vapeurs nitreuses ont disparu, on dilue à 500 cc., on distille $\frac{1}{4}$ du liquide de façon à éliminer le peu d'alcool amylique dissous, et on sursature après refroidissement par la potasse. La *méthylisoamylamine* est entraînée au bain d'huile par un courant de vapeur et le distillat est saturé de carbonate de potasse puis épuisé deux ou trois fois par l'éther. Enfin, l'extrait éthéré est séché sur du carbonate de potasse sec, puis sur un peu de sodium, et distillé très lentement en se servant d'un bon rectificateur. On obtient ainsi 22-23 grammes de méthylisoamylamine bouillant à 108-110° sous 767 mm.

Quant à la portion B, on l'additionne de 25 centimètres cubes d'acide chlorhydrique pur, puis on l'entraîne par un courant de vapeur pour séparer l'alcool amylique. Quand le distillat est devenu inodore, on laisse refroidir le résidu, on l'additionne d'un excès de potasse, et on isole la *diméthylisoamylamine* en suivant la même marche que ci-dessus. On recueillera la portion 112-114°. Rendement 6 grammes.

La *méthylisoamylamine* bout à 108° et forme un *chlorhydrate* fusible à 177°. La *diméthyliso-amylamine* bout à 114° [Collie et Schryver, *Chem. Soc.*, **57**, 774; van Romburgh, Rec. Pays-Bas, **5**, 248].

Décomposition d'une p-nitroso-dialcoylaniline par les alcalis. Préparation de la méthyléthylamine, $CH^3.AzH.C^2H^5$.

L'action de la potasse chaude sur la p-nitroso-méthyléthylaniline donne naissance à du p-nitroso-phénate de potassium et à de la méthyléthylamine :

$$AzO.C^6H^4.Az\begin{cases}C^2H^5\\CH^3\end{cases} + KOH = AzO.C^6H^4OK + AzH\begin{cases}CH^3\\C^2H^5\end{cases}.$$

Dans un ballon de 1 000 centimètres cubes, muni d'un serpentin et d'un réfrigérant descendant, on introduit :

P-Nitrosométhyléthylaniline[1]..... 50 grammes.
Potasse à 10 p. 100 environ..... 300 cc.

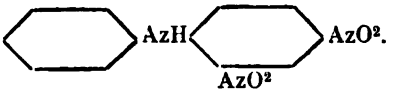
L'extrémité du réfrigérant est reliée par l'intermédiaire d'une allonge recourbée, à une fiole renfermant de l'acide chlorhydrique pur au 1/20; à la suite de cette fiole, on disposera encore un barboteur renfermant également un peu d'acide chlorhydrique, de façon à arrêter complètement l'amine.

On chauffe alors progressivement le ballon, de façon à éviter autant que possible d'entraîner la base nitrosée qui est fondue et qui surnage au dessus de la lessive alcaline; la base secondaire distille peu à peu. Quand la décomposition est achevée, et que le liquide qui se condense dans le serpentin n'est plus jaune, on chauffe plus fortement et l'on continue la distillation jusqu'à ce qu'il ne passe plus de liquide alcalin. Les liqueurs chlorhydriques sont ensuite réunies, et évaporées à sec, d'abord au bain-marie, puis dans le vide. On obtient ainsi un résidu cristallin ou pâteux, très hygroscopique qui est constitué par le *chlorhydrate de méthyléthylamine*. Rendement 85 p. 100 de la théorie.

La base pourra être mise en liberté au moyen de potasse solide; elle bout à 34°-35° et se dissout dans l'eau en toutes proportions. Son dérivé benzène-sulfonylé peut être préparé par la méthode décrite à propos de la benzoyléthylamine (Voy. p. 297). Il est solide à la température ordinaire et bout à 198°5 sous 38 millimètres.

1. Pour la préparation de ce composé, voy. p. 173.

Action d'un dérivé nitrohalogéné aromatique sur une amine. Préparation de la dinitro-2.4-diphénylamine,



Ce composé s'obtient en faisant agir le chloro-dinitrobenzène sur l'aniline :

$$C^6H^3(AzO^2)^2Cl + H^2Az.C^6H^5 = C^6H^3(AzO^2)^2.AzH.C^6H^5 + HCl.$$

On préparera séparément des dissolutions chaudes de

	Chlorodinitrobenzène.....	17 grammes.
et de	Aniline.....	5 —
dans	Alcool à 95°.....	25 cc.

Les deux liqueurs seront filtrées au besoin, puis mélangées. Par refroidissement la dinitrodiphénylamine se dépose sous la forme d'aiguilles rouges qu'on essore et qu'on lave avec un peu d'alcool. Les eaux-mères seront concentrées et fourniront encore une petite quantité de produit. Rendement total, 13-14 grammes.

La dinitro-2.4-diphénylamine fond à 156-157°; elle est peu soluble dans l'alcool froid et insoluble dans l'eau et les acides dilués. [Clemm, *D. Chem. G.*, **3**, 128; Willgerodt, *D. Chem. G.*, **9**, 977].

Action d'un iodure alcoolique sur une amine secondaire. Préparation de la méthyléthylaniline, $C^6H^5.Az<^{C^2H^5}_{CH^3}$.

La méthyléthylaniline s'obtient facilement dans les laboratoires en faisant agir molécule à molécule l'iodure d'éthyle sur la méthylaniline, ou l'iodure de méthyle sur l'éthylaniline :

$$C^6H^5.AzH.CH^3 + C^2H^5I = C^6H^5.Az<^{CH^3}_{C^2H^5}.HI$$

On décompose ensuite l'iodéthylate formé par la soude ou par la potasse.

La première réaction doit être préférée à la seconde, car l'action de l'iodure de méthyle sur l'éthylaniline peut donner assez facilement naissance à de la diméthylaniline, qu'il est impossible de séparer de la méthyléthylaniline. La réaction inverse se produit moins facilement.

On introduit dans un ballon de 250 cc., surmonté d'un réfrigérant ascendant, un mélange de

Monométhylaniline..... 90 grammes,

et

Iodure d'éthyle..... 160 grammes,

et l'on chauffe le tout au bain-marie pendant quatre ou cinq heures environ.

Par refroidissement la masse se solidifie, au moins partiellement. On l'introduit dans un ballon de 1 lit., on sursature par la soude, et l'on entraîne la base par un courant de vapeur, tant qu'il passe des gouttelettes huileuses. Le liquide distillé est ensuite épuisé à l'éther et l'extrait éthéré soumis à une première rectification. On recueille la portion bouillant de 200 à 205°.

Le produit qu'on obtient ainsi est presque pur, mais il renferme encore de la méthylaniline qui n'a pas réagi. Pour se débarrasser de cette dernière, le meilleur procédé est le suivant :

On chauffe le mélange des bases avec 30 grammes d'anhydride acétique, au bain-marie pendant deux heures, puis on verse le produit de la réaction dans l'eau, et on entraîne la méthyléthylaniline qui n'a pas réagi par un courant de vapeur, tandis que la méthylacétanilide formée reste dans le résidu. On isole la base libre par l'éther après avoir alcalinisé et on la rectifie deux ou trois fois en recueillant de 200 à 205°. Rendement 80 gr.

La méthyléthylaniline se présente sous la forme d'un liquide visqueux, très semblable à l'aniline, qui bout à 204° [Hofmann, *Ann. Chem.*, **74**, 152; Clam et Howitz, *D. chem. G.*, **17**, 1325].

III. Préparation des amides et imides.

Généralités. — Les **amides non-substituées** du type $R.COAzH^2$, s'obtiennent : 1° Par *déshydratation des sels ammoniacaux* correspondants (Voy. *Acétamide*, p. 291). 2° Par action de l'*ammoniaque* aqueuse en excès sur les *chlorures d'acides* (Voy. *Amide cinnamique*, p. 293) ou du gaz ammoniac sur les *chlorures* en solution benzénique (Voy. *Amide benzoylbenzoïque*, p. 293), sur les *anhydrides d'acides monobasiques* ou sur les *éthers* (Voy. *Succinamide*, p. 292). 4° Par chauffage des *acides* avec le *sulfocyanate d'ammonium* :

$$2R.CO^2H + CAzS.AzH^4 = 2R.COAzH^2 + COS + H^2O$$

(Ex. : *Benzamide*, Kékulé, *D. Chem. G.*, **6**, 113).

Les **amides substituées** du type R.CO.AzHR' ou R.CO.AzR'R", se préparent généralement par action du *chlorure ou de l'anhydride d'acide* sur la quantité calculée d'*amine*; on opérera, soit en solution benzénique ou éthérée et en présence de carbonate de potasse sec, dans le cas d'un chlorure d'acide quelconque (Ex. : *Benzanilide*, Claisen, *D. Chem. G.*, **27**, 3182), soit en solution aqueuse et alcaline s'il s'agit d'une amine soluble dans l'eau et d'un chlorure aromatique (Voy. *Benzoyléthylamine*, p. 294), soit en solution pyridique si l'amine est peu soluble ou insoluble (*Voy. Benzoylpipéridine*, p. 295).

Les **anilides** dérivées d'acides gras monobasiques ou bibasiques s'obtiennent également par simple chauffage de l'acide et de la base (Voy. *Acétanilide*, p. 295) ou par combinaison de l'acide avec l'isocyanate de phényle (Ex. : *Anilide camphorique*, Haller, *C. R.*, **116**, 121).

Les **imides** prennent naissance dans l'action du gaz ammoniac ou des amines sur les anhydrides d'acides bibasiques (Voy. *Phtalimide*, p. 296); les imides substituées s'obtiennent également par alcoylation des imides simples (Voy. *Benzylphtalimide*, p. 280).

Exemples de préparation d'amides et d'imides.

Déshydratation d'un sel ammoniacal. Préparation de l'acétamide, $CH^3.CO.AzH^2$.

L'acétamide s'obtient en déshydratant l'acétate d'ammonium par la chaleur :

$$CH^3.CO^2AzH^4 = CH^3.COAzH^2 + H^2O.$$

Toutefois, cette réaction, si simple en apparence, doit être effectuée dans certaines conditions si l'on veut obtenir un rendement satisfaisant. On introduit :

Acide acétique cristallisable... 200 grammes,

dans un ballon à col large, de 500 centimètres cubes environ, qu'on ferme au moyen d'un bouchon à deux trous. L'un de ceux-ci est traversé par l'extrémité inférieure d'un serpentin Schlœsing, relié lui-même à un réfrigérant ascendant. L'autre trou est destiné au passage d'un tube plongeant jusqu'au fond du ballon et qui sert à faire passer dans l'appareil un courant de gaz ammoniac [1].

On sature d'abord complètement l'acide acétique d'ammoniaque, puis l'on commence à chauffer le ballon sur une toile métallique, sans interrompre le courant gazeux, qui doit être

1. Pour obtenir un courant constant de gaz ammoniac sec, on chauffera la solution commerciale dans un grand ballon muni d'un tube en S renfermant un peu de mercure. On aura soin d'ajouter au préalable quelques morceaux de chaux vive. Le gaz sera desséché dans une ou deux éprouvettes de Dumas remplies de chaux vive.

modéré, et de façon à ce que la température du liquide qui distille (eau ammoniacale) ne dépasse pas 110°.

Au bout d'un certain temps, l'acétate d'ammonium est à peu près déshydraté et le thermomètre s'élève rapidement au-dessus de 130°. On change alors de récipient, et l'on recueille la portion passant de 130 à 150° qui renferme encore de l'eau, puis on supprime le réfrigérant et on continue la distillation, toujours dans le courant de gaz ammoniac, jusqu'à ce qu'il ne reste plus rien dans le ballon.

La dernière portion constitue de l'acétamide presque pure. La précédente peut être fractionnée de nouveau, mais elle ne fournit qu'une faible quantité de produit. L'acétamide brute sera cristallisée dans le benzène. Rendement moyen, 70 p. 100.

L'acétamide pure se présente sous la forme de paillettes hexagonales, absolument inodores. Elle fond vers 82-83° et distille à 222°. Elle est soluble dans l'eau et dans la plupart des solvants organiques [Hofmann, *D. chem. G.*, **14**, 2729; Keller, *J. prakt. Chem.*, (2), **31**, 364].

Action de l'ammoniaque sur un éther.

Préparation de la succinamide $\begin{matrix}CH^2-CO.AzH^2\\ |\\ CH^2-CO.AzH^2\end{matrix}$

On l'obtiendra par action d'une solution aqueuse ammoniacale saturée sur le succinate de méthyle[1]:

$$C^2H^4\begin{matrix}COOCH^3\\ COOCH^3\end{matrix} + 2AzH^3 = C^2H^4\begin{matrix}COAzH^2\\ COAzH^2\end{matrix} + 2CH^3OH.$$

Dans un matras de 500 cc. on place

Succinate de méthyle..... 50 grammes,

puis

Solution ammoniacale (préparée en saturant de gaz ammoniac la solution commerciale refroidie)..... 200 grammes.

On agite de temps en temps le matras jusqu'à ce que l'éther ait complètement disparu, ce qui demande environ une heure. On laisse ensuite reposer pendant vingt-quatre heures. La succinamide se dépose presque totalement sous la forme de paillettes que l'on essore à la trompe. Il suffit de les laver avec un peu d'eau froide pour les avoir tout à fait pures.

1. Ce procédé ne s'applique qu'aux éthers facilement saponifiables. Dans les autres cas, on chauffera l'éther avec de l'ammoniaque aqueuse concentrée en vase clos à 150-180°.

La succinamide fond à 242-243°. Elle est très soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'eau [Fehling, *Ann. Chem.*, **49**, 196].

Action de l'ammoniaque sur un chlorure d'acide.

A. Préparation de l'amide cinnamique, $C^6H^5.CH=CH.CO.AzH^2$.

L'amide cinnamique se prépare simplement en traitant le chlorure de cinnamyle par l'ammoniaque diluée :

$$C^6H^5.CH=CH.COCl + AzH^3 = C^6H^5.CH=CH.COAzH^2 + HCl.$$

On chauffe dans un tube à essai

Chlorure de cinnamyle..... 20 grammes

jusqu'à ce que ce dernier soit fluidifié, puis on le laisse tomber goutte à goutte dans

Ammoniaque à 10 p. 100..... 250 cc.;

l'opération doit se faire dans un verre à pied épais, afin qu'on puisse broyer avec un agitateur les grumeaux qui se forment. Lorsque tout le chlorure a été introduit, on laisse reposer pendant quelque temps, et on essore ensuite l'amide qui s'est précipitée; on la lave avec un peu d'eau froide, et on la fait cristalliser dans un peu d'eau bouillante ou d'alcool. Rendement, 80 pour 100 (il se forme toujours un peu de cinnamate d'ammonium).

L'amide cinnamique cristallise en paillettes blanches, fusibles à 141°,5, solubles dans l'alcool, peu solubles dans l'eau froide et dans l'éther [van Rossum, *Zeit. f. Chem.*, **2**, 362].

B. Préparation de l'amide o-benzoylbenzoïque,

$$C^6H^4<\begin{matrix}CO.C^6H^5\\CO.AzH^2\end{matrix}.$$

Cette amide s'obtient facilement en faisant agir le gaz ammoniac sec sur une solution benzénique du chlorure brut :

$$C^6H^5.CO.C^6H^4.CO^2H + PCl^5 = C^6H^5.CO.C^6H^4.COCl + POCl^3 + HCl$$
$$C^6H^5.CO.C^6H^4.COCl + 2AzH^3 = C^6H^5.CO.C^6H^4.COAzH^2 + AzH^4Cl.$$

Dans un ballon de 1 000 centimètres cubes, muni d'un réfrigérant ascendant, on dissout à chaud

Acide benzoylbenzoïque sec.. 50 grammes.
dans Benzène sec..... 300 cc.

puis on laisse refroidir et on ajoute

Perchlorure de phosphore..... 48 grammes

La réaction commence déjà à froid. On l'achève en chauffant une heure au bain-marie.

Le ballon est alors muni d'un tube adducteur large par lequel on fera arriver un courant modéré de gaz ammoniac *sec*; on aura soin de refroidir au moyen d'un mélange réfrigérant et d'agiter énergiquement pour éviter les obstructions. Peu à peu le ballon se remplit d'un solide blanc, mélange d'amide et de chlorure d'ammonium; quand le gaz n'est plus du tout absorbé, on introduit

Eau..... 200 cc.

on renverse le réfrigérant, et on entraîne le benzène par un courant de vapeur. Le résidu est essoré, lavé à l'eau, et recristallisé dans l'alcool dilué. Rendement, 47 grammes.

L'amide benzoylbenzoïque cristallise en petites paillettes blanches fusibles à 165° (corr.), presque insolubles dans l'eau [Graebe et Ullmann, *Ann. Chem.*, **291**, 12].

Action d'un chlorure d'acide sur une amine.

A. Préparation de la benzoyléthylamine, $C^6H^5.CO.AzH.C^2H^5$.

Lorsqu'il s'agit d'obtenir le dérivé benzoylé d'une amine dont on ne possède qu'une faible quantité, on fait réagir le chlorure de benzoyle (ou un chlorure d'acide analogue) en quantité exactement calculée sur le chlorhydrate de l'amine, en présence de soude diluée :

$$C^6H^5.COCl + AzH^2.C^2H^5.HCl + 2NaOH = C^6H^5.CO.AzH.C^2H^5 + 2NaCl + 2H^2O.$$

On introduit dans un matras de 250 centimètres cubes, environ 100 centimètres cubes de soude à 10 p. 100, puis l'on ajoute

Chlorhydrate d'éthylamine..... 10 grammes

et, sans refroidir,

Chlorure de benzoyle..... 15 grammes,

et on agite énergiquement jusqu'à ce que l'odeur de ce dernier ait disparu complètement. Dans ces conditions, le chlorure réagit lentement sur l'éthylamine en la transformant quantitativement en dérivé benzoylé. Celui-ci se sépare sous la

forme d'une masse blanche qu'on filtre, qu'on lave avec un peu d'eau froide et qu'on fait cristalliser dans l'alcool bouillant [Baumann et Schotten].

La benzoyléthylamine cristallise en aiguilles peu solubles dans l'eau, qui fondent à 69° [van Romburgh; Gattermann et Schmidt, *Ann. Chem.*, **244**, 50].

B. Préparation de la benzoylpipéridine, $C^6H^5.CO.Az.C^5H^{10}$.

Ce composé s'obtient avec un bon rendement en faisant agir le chlorure de benzoyle sur la pipéridine en présence de pyridine :

$$C^6H^5.COCl + C^5H^{10}AzH + C^5H^5Az = C^6H^5.CO.Az.C^5H^{10} + C^5H^5Az.HCl.$$

Dans le ballon de l'appareil à agitation (p. 13) on introduit

Pipéridine.....	40 grammes.
Pyridine séchée sur l'anhydride phosphorique.....	80 —

puis on refroidit par un courant d'eau et l'on fait couler peu à peu

Chlorure de benzoyle pur.....	70 grammes.

La température doit être maintenue vers 30°.

Le chlorure ayant été introduit, on chauffe 1 heure au bain-marie, on verse la masse dans 1 lit. d'eau glacée, on acidule par l'acide chlorhydrique dilué et on épuise à l'éther. La solution éthérée est séchée sur du chlorure de calcium, puis distillée au bain-marie et le résidu est fractionné dans le vide. La presque totalité du produit passe de 189 à 191° sous 21 millimètres.

Le rendement dépend de la qualité de la pipéridine employée. Avec la base synthétique on obtient 95 p. 100 et avec le produit commercial, 80 p. 100.

La benzoylpipéridine se présente sous la forme de gros cristaux fusibles à 48°, solubles dans les liquides organiques, insolubles dans l'eau [Schotten, *D. Chem. G.*, **44**, 2238; von Braun, *ibid.*, **36**, 3524].

Action d'un acide gras sur l'aniline.
Préparation de l'acétanilide, $CH^3.CO.AzH.C^6H^5$.

L'acétanilide se prépare en chauffant à l'ébullition un mélange d'aniline et d'acide acétique :

$$CH^3.CO^2H + AzH^2.C^6H^5 = CH^3.CO.AzH.C^6H^5 + H^2O.$$

On introduit dans un ballon de 250 centimètres cubes

Aniline.....	50 grammes
Acide acétique cristallisable....	40 —

et on ferme le ballon au moyen d'un bouchon traversé par un tube large à parois minces d'environ 1 mètre de longueur. Le mélange est chauffé pendant cinq ou six heures sur une toile métallique, de façon à maintenir une légère ébullition. L'eau qui se forme dans la réaction s'élimine par la partie supérieure du tube, de telle sorte que la déshydratation peut s'effectuer complètement en assez peu de temps. Elle est terminée lorsqu'une prise d'essai se solidifie complètement par refroidissement.

On verse alors le produit encore chaud dans de l'eau froide (1 lit.); l'acétanilide se précipite sous la forme d'une poudre blanche qu'on essore et qu'on lave avec un peu d'eau; on la purifie complètement par des cristallisations dans l'eau bouillante ou dans le benzène. Rendement, 80 p. 100.

L'acétanilide se présente sous la forme de paillettes brillantes, fusibles à 116°. Elle est soluble dans les dissolvants organiques et dans l'eau chaude, mais peu soluble dans l'eau froide [Gerhardt, *Ann. Chim. Phys.*, (3), **37**, 328; Williams, *Ann. Chem.*, **131**, 288].

Action de l'ammoniac sur un anhydride d'acide bibasique.

Préparation de la phtalimide, $C^6H^4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>AzH$.

La phtalimide se prépare en saturant de gaz ammoniac l'anhydride phtalique fondu :

$$C^6H^4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O + AzH^3 = C^6H^4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>AzH + H^2O.$$

On introduit dans un ballon rond de 250 centimètres cubes,

Anhydride phtalique.....	50 grammes

qu'on chauffe sur une toile métallique jusqu'à ce qu'il soit fondu. On fait alors passer dans la masse un courant de gaz ammoniac desséché sur de la chaux vive, en continuant à chauffer doucement de façon à maintenir la masse tout à fait fluide. Pendant la réaction, il se dégage des quantités notables de vapeur d'eau, et il se sublime un peu d'anhydride phtalique dans le col du ballon.

Lorsque le gaz ammoniac n'est plus absorbé, et qu'une prise d'essai fond au-dessus de 225°, on arrête la saturation, on nettoie le col du ballon de façon à enlever l'anhydride qui s'est sublimé, et on coule la masse dans une capsule.

Pour purifier la phtalimide, on la fera cristalliser dans l'acide acétique bouillant.

La phtalimide se présente sous la forme de paillettes blanches fusibles à 234°. Elle est très peu soluble dans les dissolvants organiques usuels [Kuhara, *Am. Chem. J.*, **3**, 27; Graebe, *Ann. Chem.*, **247**, 294].

CHAPITRE XIV

DIAZOTATION. PRÉPARATION ET APPLICATIONS DES DIAZOIQUES

Généralités. — La diazotation est l'opération qui consiste à transformer par l'acide azoteux une amine en un *diazoïque*, c'est-à-dire en un composé du type $R.Az^2.X$, dans lequel R représente généralement un noyau aromatique et X un atome ou groupement plus ou moins électro-négatif, tel que Cl, Br, I, AzO^3, SO^4H, CAz, ONa, OCH^3, etc.

Parmi les divers types de diazoïques, dont nous ne discuterons pas la constitution, les seuls intéressants au point de vue pratique sont les *sels de diazoïques proprements dits* ou *sels de diazonium*, comme le sulfate de diazobenzène par exemple.

Préparation des sels de diazonium. — Ces sels peuvent être obtenus sous deux formes : à l'état de *solutions aqueuses*, *sulfuriques* ou *alcooliques* ou à l'état *solide*.

La plupart des applications des diazoïques comportent l'emploi des *solutions aqueuses*. Celles-ci s'obtiennent en général en dissolvant l'amine dans 2 1/2 à 3 mol. d'acide plus ou moins concentré, refroidissant entre — 5° et 0° et introduisant peu à peu 1 mol. 1/10 de nitrite de sodium dissous dans un peu d'eau. La réaction est presque instantanée :

$$R.AzH^2 + AzO^2Na + 2HCl = R.Az^2.Cl + NaCl + 2H^2O$$

[Voy. *Toluène chloré*, p. 303, etc.].

En cas d'insuffisance d'acide, il peut se précipiter du dérivé diazoaminé (Voy. *Diazo-aminobenzène*, p. 311).

La méthode précédente doit être un peu modifiée quand le sel d'amine est très peu soluble ; on s'arrange pour précipiter ce dernier à l'état très divisé, et on laisse digérer à basse température en présence de nitrite jusqu'à disparition de ce dernier (Ex. : *Acide diazosulfanilique*, Friedländer, *Fortschritte der Theerfabrikation*, **1**, 542). On peut également dissoudre l'amine dans de l'acide sulfurique concentré, refroidir à 0° et projeter du nitrite pulvérisé (Ex. : Diazotation de la *nitraniline monoiodée*, Brenans, *Bull. Soc. Chim.*, (3), **31**, 973). Les solutions aqueuses des diazoïques sont en général peu stables et se décomposent aussitôt que la température s'élève au-dessus de 0° ; on devra donc les utiliser immédiatement après leur préparation.

La diazotation en solution alcoolique est appliquée au cas où l'on veut isoler le sel sec (Voy. p. 301), ou bien à celui où l'on se propose de réduire ensuite le diazoïque en carbure (Voy. plus loin). On dissout

alors la base dans de l'alcool absolu, on ajoute de l'acide sulfurique concentré ou de l'alcool chlorhydrique titré, et l'on introduit peu à peu du nitrite d'amyle, du nitrite d'éthyle ou des vapeurs nitreuses. La température sera maintenue entre 0° et + 15°. Les solutions alcooliques de diazoïques sont plus stables que les solutions aqueuses.

Pour préparer les *sels secs*, il suffira d'ajouter aux solutions alcooliques précédentes un excès d'éther anhydre; le précipité sera ensuite essoré et lavé à l'éther. Ces sels sont presque tous explosifs et ne doivent être maniés qu'avec les plus grandes précautions, surtout lorsqu'ils sont secs; ils détonent quelquefois spontanément. Du reste, leur emploi est très restreint.

D'une manière générale, toutes les amines peuvent être diazotées; toutefois, les métadiamines et les paradiamines ne fournissent de bis-diazoïques normaux qu'en solution très acide; on sait d'autre part que les orthodiamines sont transformés en dérivés aziminés par l'acide nitreux. Les diamines à plusieurs noyaux, telles que la benzidine, ne fournissent que des bis-diazoïques; toutefois les monodiazoïques peuvent être obtenus indirectement en laissant en contact entre 10 et 20° le bis-diazoïque (1 mol.) avec le chlorhydrate d'amine (1 mol.) (Täuber, *D. Chem. G.*, **27**, 2627).

Applications des diazoïques. — Les principales applications peuvent se ramener à 3 types :

I. *Transformation avec élimination d'azote.* — 1° On peut passer d'un diazoïque à un *carbure*, soit en réduisant sa solution alcaline par le stannite de sodium (Voy. Chapitre VII, p. 188), soit en chauffant sa *solution alcoolique* (Ex. : *Iodonitrobenzène*, *diiodonitrobenzène*, Brenans, *Bull. Soc. Chim.* (3), **31**, 973, 974). Le diazoïque $R.Az^2.X$ fournit dans certains cas, en outre du carbure RH, une certaine quantité de carbure R.R et d'éther-oxyde R.OR' (Voy. plus loin). — 2° Les diazoïques peuvent être transformés en *phénols* par chauffage de leur solution sulfurique diluée (Voy. *p-Crésol*, p. 300). — 3° Ils servent à préparer les *éthers-oxydes alcooliques* (Voy. *Anisol*, p. 301) ou *phénoliques*; il suffira pour cela de chauffer leurs dissolutions dans l'alcool ou le phénol correspondant. — 4° On peut passer des diazoïques aux *dérivés halogénés*, soit au moyen de la poudre de cuivre (Voy. *p-Chlorotoluène*, p. 303 et *o-Bromotoluène*, p. 306) en présence de l'acide minéral correspondant, soit au moyen d'*un sel cuivreux halogéné* (Ex. : *Chlorobenzène*, Sandmeyer, *D. Chem. G.*, **17**, 1633). On pourra également diazoter directement l'amine en présence du sel cuivreux, à chaud (Voy. *Acide m-chlorobenzoïque*, p. 305). Pour les dérivés *iodés*, il suffira d'ajouter un iodure alcalin à la solution sulfurique du diazoïque (Voy. *Toluène p-iodé*, p. 307). — 5° Les *nitriles* peuvent être obtenus en traitant le diazoïque par une solution chaude de *cyanure double cuivreux et de potassium* (Voy. *Nitrile p-toluique*, p. 308). — 6° L'action des *xanthogénates alcalins* fournit des *thiophénols* :

$$R.Az^2.Cl + CS\begin{matrix}SK\\OR'\end{matrix} = Az^2 + R.SH + COS + KCl + R'.OH$$

(Ex. : *Phénylmercaptan*, Leuckart, *J. f. prakt. Chem.* (2), **41**, 186). — 7° Enfin l'*acide sulfureux* réagit sur les solutions de diazoïques en présence de cuivre en poudre en donnant naissance aux *acides sulfiniques* :

$$R.Az^2.SO^4H + Cu + SO^2 = SO^4Cu + R.SO^2H + Az^2$$

(Gattermann, *D. Chem. G.*, **32**, 1136).

II. *Copulation avec les phénols et les amines.* — Les diazoïques réagissent sur les solutions alcalines de *phénols* en donnant naissance aux *azophénols* (Voy. *Benzène-azophénol*, p. 310). Avec les *amines aromatiques*, on obtient suivant les cas des *diazo-aminés* (Voy. *Diazo-aminobenzène*, p. 311) ou des *amino-azoïques* (Ex. : *Benzène-azo-β-naphtylamine*, Bamberger et Schieffelin, *D. Chem. G.*, **22**, 1376); ces derniers se forment aussi en chauffant les premiers avec du *chlorhydrate d'amine* (Voy. *Amino-azobenzène*, p. 312).

III. La *réduction* des diazoïques par le chlorure stanneux ou les sulfites alcalins conduit aux hydrazines (Voy. Chapitre VII, p. 186); l'action successive du *brome*, puis de l'*ammoniaque* fournit des *azo-imides* (Ex. : *Diazobenzène-imide*, Griess, *Ann. Chem.*, **137**, 65).

Exemples d'applications des diazoïques.

Transformation d'un diazoïque en phénol.

Préparation du p-crésol,

Le p-crésol existe avec ses isomères dans certains goudrons de hêtre ou de chêne. Pour l'obtenir pur, on décomposera le p-diazo-toluène par l'acide sulfurique dilué :

$$C^6H^4 \begin{cases} Az = Az\ SO^4H \\ CH^3 \end{cases} + H^2O = C^6H^4 \begin{cases} OH \\ CH^3. \end{cases} + Az^2 + SO^4H^2.$$

On introduit dans un ballon de 2 litres une dissolution de

P-toluidine.....	50 grammes,

dans

Eau.....	1500 cc.
Acide sulfurique.....	50 grammes,

puis on ajoute peu à peu une solution de

Nitrite de sodium.....	40 grammes

dans

Eau.....	40 cc.

et on abandonne la masse à elle-même pendant une heure. Au bout de ce temps, la plus grande partie du diazoïque s'est décomposée, et la liqueur est devenue d'un rouge foncé.

On soumet alors le produit à la distillation dans un courant de vapeur, opération qui achève de détruire le diazoïque. On

s'arrête lorsque le liquide qui distille ne précipite plus par l'eau de brome.

Le produit est alors acidulé au moyen de l'acide sulfurique et le crésol est extrait par l'éther. La solution éthérée est séchée sur du chlorure de calcium et purifiée par distillation. La portion 190-210° est purifiée de nouveau et fournit environ 35 gr. de p-crésol pur.

Le p-crésol fond à 36° et bout à 201°. Il est un peu soluble dans l'eau. Sa solution aqueuse est colorée en vert par le chlorure ferrique. Le p-crésol ne donne pas de quinone chlorée comme le font les isomères ortho- et méta- lorsqu'on le chauffe avec de l'acide chlorhydrique et du chlorate de potassium [Griess, *Jahresb.*, 1866, 458; Tiemann et Schotten, *D. chem.* G., **11**, 769].

Transformation d'un diazoïque en éther-oxyde. Préparation du sulfate de diazobenzène sec et de l'anisol, $C^6H^5.OCH^3$

Pour obtenir le sulfate de diazobenzène sec, on diazotera le sulfate d'aniline au moyen du nitrite d'amyle en solution alcoolique :

$$C^6H^5.AzH^2.SO^4H^2 + AzO^2.C^5H^{11} = C^6H^5.Az=Az.SO^4H + C^5H^{11}.OH + H^2O.$$

On prépare une solution de sulfate d'aniline en dissolvant

Aniline fraîchement distillée... 15 grammes

dans

Alcool absolu..... 140 grammes

et en ajoutant ensuite sans refroidir

Acide sulfurique..... 30 grammes.

Dans ces conditions, la liqueur peut être amenée à + 5° sans qu'il y ait précipitation du sel. Dès que cette température est atteinte, on verse dans la liqueur, par petites portions,

Nitrite d'amyle..... 20 grammes,

préparé et rectifié au moment même; pendant cette opération, on fera bien de suivre la température du liquide au moyen d'un thermomètre plongé dans la liqueur, et l'on refroidira le ballon dans un courant d'eau de façon à ne pas s'élever au-dessus de 15°.

On laisse ensuite reposer pendant quelque temps, au frais, puis l'on ajoute environ 500 cc. d'éther anhydre, de telle façon que la liqueur filtrée ne précipite plus par addition d'éther. Au bout d'une heure, on essore le précipité et on le lave, d'abord avec de l'éther renfermant 10 à 20 p. 100 d'alcool, puis avec de l'éther anhydre. On le sèche ensuite dans le vide sur de la chaux vive [1].

Le *sulfate de diazobenzène* se présente sous la forme de paillettes cristallines blanches, qui verdissent rapidement à l'air humide en donnant naissance à de l'oxyazobenzène, $C^6H^5.Az=Az.C^6H^4.OH$. Il se décompose sans détoner lorsqu'on le chauffe sur une lame de platine. Il est insoluble dans l'éther, mais il se dissout dans l'eau et dans l'alcool, qui le décomposent à chaud [E. Knœvenagel, *D. chem. G.*, **28**, 2049].

L'anisol est le produit unique de la décomposition du sulfate de diazobenzène en présence d'alcool méthylique :

$$C^6H^5.Az = Az.SO^4H + CH^3OH = C^6H^5.OCH^3 + SO^4H^2 + Az^2$$

On l'obtient d'ailleurs facilement par les autres procédés qui ont été indiqués plus haut.

On introduit dans un ballon de 500 cc., muni d'un réfrigérant ascendant,

Sulfate de diazobenzène sec.... 150 grammes

et

Alcool méthylique pur..... 300 grammes,

puis l'on chauffe la masse au bain-marie de façon à maintenir une douce ébullition. Pendant la décomposition, la liqueur se colore peu à peu en rouge.

Lorsque le dégagement d'azote a cessé (au bout de deux heures environ), on chasse l'excès d'alcool au bain-marie, et l'on soumet le résidu à l'entraînement par un courant de vapeur d'eau. Le liquide distillé, qui renferme tout l'anisol, est saturé de sulfate d'ammonium et épuisé par l'éther. La solution éthérée est ensuite séchée sur du chlorure de calcium fondu, distillée et fractionnée.

1. Les sels diazoïques ne doivent jamais être desséchés sur de l'acide sulfurique. Bien que les sulfates ne soient pas explosifs en général, il est *absolument dangereux* d'en conserver par grandes quantités; à plus forte raison, les chlorures et *surtout les nitrates* doivent-ils être maniés toujours avec la plus grande précaution. On aura soin surtout de ne jamais laisser de diazoïques en présence d'alcali en excès; les oxydes jaunes qui se forment dans ces conditions détonent avec la plus grande violence.

La portion 150-160° est rectifiée une deuxième fois et fournit alors de 40 à 50 gr. d'anisol pur.

L'anisol se présente sous la forme d'un liquide mobile, doué d'une odeur assez agréable, qui bout à 154-155°. Il est un peu soluble dans l'eau [Beeson, *Am. chem. Journ.*, **16**, 250].

Transformation d'un diazoïque en dérivé chloré.

A. Préparation du para-chlorotoluène, $CH^3C_6H_4Cl$.

Ce composé s'obtient facilement en décomposant le chlorure de p-diazotoluène par la poudre de cuivre en présence d'acide chlorhydrique :

$$CH^3.C^6H^4.Az = Az.Cl = CH^3.C^6H^4.Cl + Az^2.$$

On admettait autrefois qu'il se formait dans un premier stade une combinaison de chlorure cuivreux et de diazoïque, et que celle ci se dédoublait ensuite en régénérant du chlorure cuivreux, de l'azote et du toluène chloré. Mais M. Gattermann a montré que la réaction s'effectuait à peu près aussi bien en l'absence complète d'acide chlorhydrique libre : la décomposition n'est donc pas due à la formation de chlorure cuivreux.

Pour préparer la solution de p-diazotoluène on mélange dans un ballon de 1 litre, sans refroidir,

P-toluidine commerciale.....	40 grammes
Acide chlorhydrique concentré (40 p. 100).	225 —
Eau.....	150 —

puis on verse la liqueur, sans la filtrer, dans une conserve de 2 litres environ, qu'on place dans une terrine et qu'on entoure de glace et de sel. La température de la solution doit être maintenue entre — 5° et 0°. A cet effet, on se servira comme agitateur d'un thermomètre assez résistant qui restera cons tamment plongé dans le liquide, de façon à pouvoir suivre les variations de la température.

Lorsque le thermomètre marque — 5°, on ajoute quelques menus morceaux de glace, et l'on commence à verser par petites portions une solution de

Nitrite de sodium..... 25 grammes

dans

Eau..... 25 grammes.

Avant d'effectuer une nouvelle addition, on attendra que la température soit revenue à — 5°. Si l'opération est bien conduite, la liqueur doit rester peu colorée et on ne doit constater ni dégagement de bulles gazeuses ni odeur de vapeurs nitreuses.

Dès que tout le nitrite a été ajouté, on jette par petites portions dans la liqueur

Cuivre précipité humide[1]..... 40 grammes,

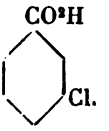
en ayant soin de remuer constamment. Il se dégage aussitôt de notables quantités d'azote, tandis que la température s'élève peu à peu et finit par atteindre 50-60°. Au bout d'une heure environ, le dégagement gazeux s'arrête complètement, et le chlorotoluène formé s'est déposé au fond du vase sous la forme d'une huile assez dense qu'on décante et qu'on lave avec un peu de soude diluée, puis avec de l'eau. Le chlorotoluène est ensuite purifié par un entraînement à la vapeur d'eau, puis séparé de la couche aqueuse au moyen d'un peu d'éther. La solution éthérée est enfin desséchée sur du chlorure de calcium et distillée.

La portion passant entre 155 et 170° est fractionnée de nouveau et fournit alors du p-chlorotoluène pur, bouillant entre 160 et 163°. Rendement, 65 p. 100 de la théorie.

Le p-chlorotoluène pur cristallise dans un mélange réfrigérant en paillettes cireuses, fusibles à 7°,4. Il bout à 162° sous la pression normale. Le mélange chromique l'oxyde en donnant de l'acide p-chlorobenzoïque (le dérivé ortho est détruit complètement dans ces conditions) [Sandmeyer, *D. chem. G*, **17**, 2651 ; Gasiorowski et Wayss, *ibid.*, **18**, 1939 ; H. Erdmann, *Ann. Chem.*, **272**, 145 ; Gattermann et Haussknecht, *D. chem. G.*, **23**, 1221 ; **25**, 1091].

1. Le cuivre réduit nécessaire pour cette préparation s'obtient de la façon suivante : on prépare d'abord de la poudre de zinc en tamisant de la limaille à travers un tamis très fin, et l'on jette cette poudre par petites portions dans une solution saturée à froid de sulfate de cuivre, contenue dans une grande capsule plate. On agite constamment la masse au moyen d'une baguette de verre, et l'on cesse d'ajouter du zinc dès que la liqueur surnageante n'est plus que faiblement colorée en bleu. Le cuivre se dépose sous la forme d'une poudre très fine qu'on lave plusieurs fois par décantation avec de l'eau. Pour éliminer les dernières traces de zinc, on le traite par une petite quantité d'acide chlorhydrique à 1 p. 100 jusqu'à ce que toute effervescence ait disparu. On le lave de nouveau avec de l'eau, et on l'essore rapidement à la trompe, sans le laisser sécher.

Le cuivre réduit ainsi obtenu étant très oxydable, on le conservera bien humecté d'eau dans un flacon bouché hermétiquement. [Gattermann, *loc. cit.*]

B. Préparation de l'acide m.-chlorobenzoïque, 

Pour préparer ce composé, on fait agir le nitrite de sodium sur le chlorhydrate d'acide m-aminobenzoïque en présence de chlorure cuivreux :

$$C^6H^4<\begin{matrix}CO^2H\\AzH^2.HCl\end{matrix} + AzO^2Na + HCl =$$

$$C^6H^4<\begin{matrix}CO^2H.\\Cl\end{matrix} + Az^2 + NaCl + 2H^2O,$$

Dans un ballon à col large de 1 000 cc., on introduit

Acide m-aminobenzoïque.....	20	grammes.
Acide chlorhydrique (d=1,17).	40	—
Eau.....	400	—
Solution de chlorure cuivreux[1].	100	—

Le ballon est maintenu au moyen d'un bain-marie à une température constante de 80°, et son contenu est agité énergiquement au moyen d'un agitateur mécanique. On fait alors couler peu à peu une dissolution de

	Azotite de sodium.....	16 grammes.
dans	Eau.....	30 cc.

Il ne doit pas se dégager de vapeurs nitreuses, si ce n'est tout à fait à la fin de l'opération; l'acide chlorobenzoïque se dépose peu à peu sous la forme de paillettes blanches. Quand tout le nitrite est ajouté, on porte 5 minutes à l'ébullition, puis on laisse reposer 12 heures. L'acide est essoré, lavé à l'eau, puis recristallisé dans l'alcool dilué en présence d'un peu de noir animal. Rendement, 16 gr.

L'acide m-chlorobenzoïque cristallise en aiguilles blanchâtres, fusibles à 155-156°; il est presque insoluble dans l'eau [Sandmeyer, *D. Chem. G.*, **17**, 1634].

1. Cette dernière a été préparée en chauffant jusqu'à décoloration, dans un ballon fermé par un bouchon muni d'un tube effilé les produits suivants :

Tournure de cuivre.....	7	grammes.
Sulfate cuivrique cristallisé.....	12	—
Acide chlorhydrique pur.....	50	—
Chlorure de sodium.....	6	—
Eau.....	25	—

La réaction étant terminée, on filtrera sur du coton de verre en rinçant avec très peu d'acide chlorhydrique.

Transformation d'un diazoïque en dérivé bromé.

Préparation de l'o-bromotoluène.

On prépare l'orthobromotoluène en traitant par le cuivre précipité, en présence d'acide bromhydrique, le diazoïque dérivé de l'orthotoluidine :

$$C^6H^4 < \begin{matrix} CH^3 \\ Az = Az.SO^4H \end{matrix} + HBr = Az^2 + SO^4H^2 + C^6H^4 < \begin{matrix} CH^3 \\ Br. \end{matrix}$$

On prépare les solutions suivantes :

o-Toluidine.....	53,5 grammes.
Eau.....	500 cc.
Acide sulfurique à 66° B.....	196 grammes.
Azotite de sodium.....	34,5 grammes.
Eau.....	50 cc.
Bromure de potassium.....	180 grammes.
Eau.....	250 cc.

La solution de toluidine, contenue dans un ballon de 2 000 cc., est refroidie dans un mélange réfrigérant, en agitant de façon que le sulfate de toluidine forme une bouillie fluide.

Le ballon est incomplètement fermé par un bouchon portant un tube à brome et un thermomètre descendant jusqu'au fond.

Lorsque la température est descendue à — 5° à l'intérieur du ballon, on commence à ajouter goutte à goutte la solution d'azotite, au moyen de tube à brome et en agitant constamment. La température devra être maintenue entre — 5° et 0°; il ne devra pas se produire de vapeurs nitreuses. S'il s'en dégageait, ce serait l'indice d'un refroidissement ou d'une agitation insuffisants.

Lorsque tout l'azotite aura été ajouté, on laissera reposer le ballon, toujours dans le mélange réfrigérant, pendant une demi-heure environ. Pendant ce temps, on préparera de la poudre de cuivre en opérant comme il a été dit plus haut[1] et en partant de 250 gr. de sulfate. A la solution diazotée, qui doit être devenue limpide, on ajoute la solution de bromure de potassium, puis le cuivre.

1. Voy. p. 304.

La décomposition du diazoïque est peu violente et se manifeste par un lent dégagement d'azote qui ramène la poudre de cuivre à la surface du liquide. On agitera de temps à autre pour la remettre en suspension; puis on abandonnera le tout pendant une nuit.

Le lendemain, le contenu du ballon est entraîné à la vapeur, l'entraînement étant continué tant qu'il passe des gouttes huileuses.

L'orthobromotoluène est rassemblé par un peu d'éther. La solution éthérée est séchée sur du chlorure de calcium, puis fractionnée après élimination de l'éther au bain-marie. Il passe d'abord un peu de toluène, puis on recueille, à 176°-178°, 25 grammes de bromotoluène.

Ce dernier est un liquide incolore, insoluble dans l'eau, doué d'une odeur anisée, bouillant à 180° (corr.) sous 754 mm. [Gattermann, *D. Chem. G.*, **23**, 1222.]

Transformation d'un diazoïque en dérivé iodé.

Préparation du toluène paraiodé, $CH^3.C^6H^4.I$

Ce composé se prépare en faisant agir l'iodure de potassium sur le sulfate de p-diazotoluène :

$$CH^3.C^6H^4.Az^2.SO^4H + KI = SO^4KH + Az^2 + CH^3.C^6H^4I.$$

Il se forme en même temps une petite quantité de p-crésol.

On dissout à chaud.

p-Toluidine.....	10,7 grammes.

dans un mélange de

Acide sulfurique.....	15 grammes.
Eau.....	300 cc.

La solution est ensuite transvasée dans une conserve de 2 000 cc., étendue à 1 200 cc. et additionnée de 300 gr. de glace concassée. On entoure alors la conserve d'un mélange réfrigérant, et l'on fait couler peu à peu au moyen d'un tube à brome et en agitant énergiquement, une dissolution de

Azotite de sodium.....	7 grammes.

dans

Eau.....	30 cc.

La température devra être maintenue entre 0° et 1°, de façon que le sulfate de toluidine ne cristallise pas.

La diazotation étant terminée[1], on enlève le mélange réfrigérant et on ajoute d'un seul coup une solution de

	Iodure de potassium.....	17 grammes
dans	Eau.....	50 cc.

La liqueur se trouble immédiatement, par suite du dégagement d'azote, tandis qu'à la surface il se produit un dépôt cristallin brunâtre de toluène iodé et d'iode, qui augmente peu à peu. On laisse reposer une nuit, on essore, on lave avec un peu d'eau puis avec de l'hyposulfite de soude à 10 p. 100 pour enlever l'iode et on entraîne le toluène iodé par un courant de vapeur en présence de quelques centimètres cubes de soude. Le produit entraîné se solidifie, on l'essore et on le sèche sur l'acide sulfurique. Rendement, 18 grammes.

Le toluène p-iodé peut être purifié complètement par cristallisation dans la ligroïne ou dans l'alcool. Il se présente alors sous la forme de paillettes blanches, fusibles à 33°, qui sont douées d'une odeur d'anis [Hantzsch, *D. Chem. G.*, **33**, 2541].

Transformation d'un diazoïque en nitrile.

Préparation du nitrile p-toluique, $CH^3C^6H^4CAz$.

Ce nitrile s'obtient facilement en décomposant le chlorure de diazo-p-toluène en présence de cyanure cuivreux :

$$CH^3C^6H^4.Az = Az.Cl + Cu\,CAz = CuCl + Az^2 + CH^3.C^6H^4.CAz.$$

Le cyanure cuivreux étant un corps relativement peu stable, il est nécessaire de ne le préparer qu'au moment où l'on effectuera la décomposition du diazoïque.

Le chlorure de p-diazotoluène sera préparé exactement comme il a été indiqué p. 303, avec

P-toluidine.....	80 grammes.
Acide chlorhydrique ordinaire.	150 —
Nitrite de sodium.....	55 —

1. Un excès de nitrite est nuisible, parce qu'il réagirait sur l'iodure en donnant de l'iode. On fera bien, avant d'achever la diazotation de prélever de temps en temps une goutte de liquide et de la déposer sur du papier iodo-amidonné. S'il y a excès de nitrite, il se formera *immédiatement* une tache noire; dans le cas contraire, la tache n'apparaîtra qu'après une ou deux minutes.

en prenant toutes les précautions possibles pour maintenir la température à 0°.

On dissoudra d'autre part

Sulfate de cuivre cristallisé..... 190 grammes

dans

Eau..... ..... 1200 cc.

et l'on chauffera cette solution dans le ballon de 4 litres environ qui servira pour la préparation du nitrile toluique.

Il faudra donc monter au préalable tout l'appareil; celui-ci sera composé du ballon en question, auquel on adaptera un bouchon à 3 trous; ceux-ci sont destinés au passage : 1° d'un thermomètre plongeant dans le liquide, 2° d'un tube à brome, 3° d'une allonge recourbée et reliée à un réfrigérant ascendant. On fera bien d'adapter à ce dernier un tube coudé dont la longue branche verticale plongera dans une fiole remplie d'eau froide, ceci dans le but de condenser les dernières traces du nitrile qui pourrait être entraîné par l'azote qui se dégage. Le ballon sera chauffé au moyen d'un bain de sel ou de chlorure de calcium, de telle sorte que son contenu ait une température d'environ 90°.

L'appareil étant ainsi monté, et les solutions de diazotoluène et de sulfate de cuivre étant préparées, on chauffera cette dernière vers 90° et l'on y projettera par petits morceaux

Cyanure de potassium à 98 p. 100, 210 grammes.

Cette opération doit être faite sous une bonne hotte. Il se forme d'abord un précipité de cyanure cuivreux, qui se redissout ensuite en formant un cyanure double; finalement la liqueur prend une teinte jaunâtre et doit être presque limpide.

Dès que tout le cyanure a été ajouté, on remonte l'appareil et l'on chauffe le cyanure cuivreux à la température indiquée. Lorsque ce point est atteint, on y laisse couler peu à peu le diazoïque, au moyen du tube à brome, en réglant la vitesse et le chauffage de façon que le thermomètre oscille entre 90° et 95°. Il est nécessaire d'agiter continuellement la masse.

Le nitrile p-toluique se sépare aussitôt sous la forme d'une couche huileuse, brunâtre, tandis qu'il se dégage des torrents d'azote et qu'une partie du produit est entraînée dans le matras plein d'eau. Lorsque tout le diazoïque a été introduit, on chauffe encore pendant deux ou trois heures à la même tem-

pérature, puis l'on renverse le réfrigérant et on entraîne le nitrile par un violent courant de vapeur [1].

Le nitrile p-toluique se sépare de l'eau sous la forme d'une huile jaunâtre qui se solidifie après refroidissement. On le purifiera en le rectifiant une fois (210-220°). Rendement, 70-75 p. 100 de la théorie.

Le nitrile p-toluique se présente sous la forme de cristaux jaunâtres fusibles à 38°. Il bout sans décomposition à 218° [Sandmeyer, *D. Chem. G.*, **17**, 2653, Herb, *Ann. Chem.*, **258**, 9].

Copulation d'un diazoïque avec un phénol.

Préparation du benzène-azophénol, $C^6H^5.Az=Az.C^6H^4OH$.

La combinaison du diazobenzène avec le phénol sodé, fournit principalement du p-benzène-azophénol, avec une petite quantité de l'isomère ortho :

$$C^6H^5.Az^2.Cl + C^6H^5ONa + NaOH = C^6H^5.Az^2.C^6H^4.ONa + NaCl + H^2O.$$

On préparera d'une part une solution de

	Phénol.....	25 grammes.
dans	Soude à 36 p. 100.....	275 —

D'autre part on diazotera en opérant comme il a été dit pour le p-diazotoluène (voy. p. 303), une solution de

	Aniline.....	25 grammes.
dans	Acide chlorhydrique pur.....	75 —
et	Eau.....	150 —

en employant

	Azotite de sodium.....	22 grammes.
dissous dans	Eau.....	75 —

La dissolution phénolique étant additionnée de glace, on y verse d'un seul coup le diazoïque, puis on agite pour bien mélanger et on laisse reposer une nuit. La liqueur rouge est

1. L'entraînement du nitrile toluique est long, si le courant de vapeur n'est pas très rapide; pour éviter par conséquent une condensation imparfaite, il sera bon de recueillir le produit distillé dans un ballon clos et surmonté d'un second réfrigérant ascendant, destiné à arrêter les dernières traces de nitrile. Il sera avantageux aussi de séparer de temps en temps par décantation le nitrile des eaux mères, et de se servir de ces dernières au lieu d'eau ordinaire pour alimenter la chaudière. On aura ainsi de moins grandes quantités de liquide à manier.

ensuite introduite dans une terrine renfermant un excès d'acide chlorhydrique à 5 p. 100; les azophénols se précipitent sous la forme de flocons orangés qu'on essore au bout de 2 heures et qu'on lave à l'eau froide.

Pour séparer la petite quantité de l'isomère ortho qui s'est formée, on entraîne le produit par un courant de vapeur après l'avoir délayé avec 1 litre d'eau, et en chauffant au bain d'huile à 120°; le dérivé ortho passe en premier sous la forme de gouttelettes orangées qui se solidifient et qui fondent vers 80°. Rendement, 1 à 2 grammes.

Aussitôt que la vapeur entraîne du produit solide, jaune clair, on arrête l'entraînement; on additionne le résidu d'ammoniaque en léger excès, on chauffe jusqu'à dissolution, on filtre, et on précipite après refroidissement par l'acide chlorhydrique dilué. Le produit essoré est lavé à l'eau, séché au bain-marie, puis redissous dans 150 cc. d'alcool chaud. On ajoute à cette solution bouillante, de l'eau distillée jusqu'à trouble, puis on laisse cristalliser par refroidissement. Les eaux-mères seront diluées de nouveau à chaud, et fourniront une nouvelle quantité d'azophénol. Les diverses portions seront réunies, lavées avec un peu d'alcool dilué, puis séchées à 80°. Rendement, 45 grammes.

Le p-benzène-azophénol se présente sous forme d'une poudre cristalline rougeâtre, fusible à 152-153°. L'isomère ortho cristallise en aiguilles orangées fusibles à 82-83° [Bamberger, *D. Chem. G.*, **33**, 3188].

Transformation d'un diazoïque en diazo-aminé et en amino-azoïque. Préparation du diazo-aminobenzène, $C^6H^5.Az=Az.AzH.C^6H^5$ et de l'amino-azobenzène. $C^6H^5.Az=Az.C^6H^4AzH^2$.

Le diazo-amidobenzène résulte de l'action d'un sel de diazobenzène sur un excès d'aniline, à froid :

$$C^6H^5.Az=Az.SO^4H + 2C^6H^5.AzH^2 = C^6H^5.Az=Az.AzH.C^6H^5 + C^3H^5.AzH^2.SO^4H^2.$$

On introduit dans une conserve de 2 litres environ,

Eau.....	950 grammes
Acide sulfurique concentré.....	10 —
Aniline.....	30 —

puis l'on chauffe le mélange au bain-marie jusqu'à ce qu'il atteigne la température de 25°. On ajoute alors, en agitant énergiquement, une dissolution de

Nitrite de sodium..... 11 grammes

dans

Eau..... 10 grammes,

en ayant soin de refroidir au moyen de quelques fragments de glace aussitôt que la température s'approche de 30°.

La liqueur se colore rapidement en jaune, et le diazo-amidobenzène se dépose sous la forme de flocons d'un jaune orangé. Au bout d'une heure, le précipité est essoré, lavé avec un peu d'eau froide et séché; on le fait ensuite cristalliser dans un peu d'alcool bouillant. Rendement, 95 p. 100.

Le diazo-amidobenzène cristallise en paillettes jaunes qui fondent à 98° et qui se décomposent un peu plus haut. Il est soluble dans la plupart des dissolvants organiques et insoluble dans l'eau.

En traitant une solution alcoolique de diazo-amidobenzène par l'azotate d'argent dissous dans l'alcool, on obtient une *combinaison argentique* $C^6H^5Az = Az.AzAg.C^6H^5$, qui se précipite sous la forme d'aiguilles rouges [Griess, *Ann. Chem.*, **137**, 58; Curtius, *D. chem. G.*, **23**, 3035].

Pour préparer l'*amino-azobenzène*, on chauffe le diazo-aminobenzène avec de l'aniline et du chlorhydrate d'aniline.

$$C^6H^5.Az = Az.AzH.C^6H^5 \rightarrow C^6H^5.Az = Az.C^6H^4.AzH^2.$$

Le mécanisme de la réaction n'est pas élucidé.

On introduit dans un ballon de 250 cc.

Diazo-aminobenzène..... 10 grammes.

dans Aniline..... 25 —

puis on chauffe le tout à 40° jusqu'à dissolution. On ajoute ensuite

Chlorhydrate d'aniline pulvérisé..... 5 grammes.

et l'on chauffe encore pendant une heure à 40° au bain-marie, puis on laisse reposer vingt-quatre heures à froid. La réaction est terminée quand une prise d'essai, chauffée avec un peu d'alcool et d'acide chlorhydrique, ne dégage plus d'azote.

On additionne alors le produit de 60 cc. d'acide chlorhydrique pur, et on laisse refroidir la bouillie de chlorhydrate qui s'est formée; le produit est ensuite versé dans un excès d'acide chlorhydrique très dilué, essoré sur flanelle, lavé à

l'acide chlorhydrique faible et recristallisé dans une grande quantité d'eau bouillante acidulée d'acide chlorhydrique. On obtient ainsi de 10 à 11 grammes de sel pur qu'on essore et qu'on sèche à 100°.

Pour isoler la base, on chauffe le sel avec trois parties d'alcool à l'ébullition, et l'on ajoute alors peu à peu de l'ammoniaque jusqu'à ce que tout soit dissous. La liqueur chaude est additionnée d'eau jusqu'à trouble permanent et abandonnée à la cristallisation. La base qui se dépose sera recristallisée dans l'alcool faible.

L'amino-azobenzène fond à 127° et cristallise en prismes orangés; le chlorhydrate est en belles aiguilles d'un bleu d'acier qui se décomposent sans fondre. Sa poudre est rouge. [Staedel et Bauer, *D. Chem. G.*, **19**, 1953].

CHAPITRE XV

CONDENSATIONS

Généralités. — Nous comprendrons sous le nom de condensations, les réactions qui donnent naissance à une nouvelle chaine carbonée; celle-ci pouvant résulter de la soudure de deux molécules différentes ou de deux parties non encore reliées directement d'une même molécule. Par extension, nous appliquerons cette définition à la formation de chaines fermées hétérogènes.

Les réactions de condensation sont extraordinairement nombreuses et variées; beaucoup s'effectuent spontanément, par simple mélange des réactifs; d'autres exigent simplement l'intervention de la chaleur; d'autres enfin nécessitent l'emploi d'agents de condensation spéciaux, et s'effectuent suivant des processus bien déterminés. Nous ne nous occuperons ici que de cette dernière catégorie, dont nous décrirons les types les plus importants et les plus généraux.

---

§ I. Condensations effectuées au moyen des métaux

Le type de ces condensations est la synthèse de carbures par soudure de deux résidus de molécules halogénées avec élimination des sels halogénés correspondants (synthèses de Würtz et de Fittig) :

$$2Na + 2RI = R.R + 2NaI.$$

Les métaux les plus employés sont : le *sodium* en lamelles, en fil ou en grenaille, qui est utilisé pour condenser soit 2 molécules grasses (Ex. : *Octane*, Wurtz, *Ann. Chim. Phys.*, (3), **44**, 278), soit une molécule de dérivé gras avec une molécule de dérivé aromatique (Voy. *Ethylbenzène*, p. 315). La réaction s'effectue généralement en présence d'éther, de ligroïne ou de benzène anhydres; elle doit s'amorcer à froid. Certaines substances comme l'acétonitrile et l'acétate d'éthyle favorisent cet amorçage.

L'argent moléculaire, obtenu en réduisant le chlorure par voie humide, sert surtout à souder deux molécules d'éther gras halogénés; on opère alors à sec ou en présence d'éther ou de toluène, en vase clos, à des températures comprises entre 0° et 160° (Ex : *Ether diméthylsuccinique symétrique* à partir de l'éther α-bromopropionique, Wislicenus, *D. Chem. G.*, **2**, 720).

Enfin *le cuivre* réduit (bronze de cuivre), est doué d'une puissance de condensation remarquable : on s'en sert pour condenser les dérivés iodés aromatiques (Voy. *p.p-Ditolyle*, p. 316).

D'une façon générale, les dérivés iodés se prêtent mieux a ce genre de synthèses que les dérivés bromés et surtout que les dérivés chlorés; les dérivés primaires réagissent mieux que les secondaires; enfin les composés à poids moléculaires élevés sont également plus faciles à mettre en réaction.

Exemples de condensations par les métaux.

Synthèse au moyen du sodium.
Préparation de l'éthylbenzène, $C^6H^5.C^2H^5$.

Ce carbure s'obtient avec facilité en traitant par le sodium un mélange de bromure d'éthyle et de benzène bromé :

$$C^6H^5Br + C^2H^5Br + Na^2 = 2\,NaBr + C^6H^5.C^2H^5.$$

On introduit dans un ballon rond de 1 litre

Sodium..... 25 grammes,

découpé en tranches minces, que l'on recouvre avec

Éther anhydre..... 100 grammes.

Le ballon est ensuite fermé par un bouchon à deux trous que traversent un entonnoir à brome et un tube abducteur relié à un réfrigérant descendant.

Le mélange de

Benzène bromé..... 60 grammes

et de

Bromure d'éthyle..... 50 grammes

est alors introduit d'un seul coup dans le ballon, qu'on a soin d'entourer d'eau glacée. La réaction se déclare bientôt, le liquide s'échauffe et l'éther se met à bouillir et distille partiellement. Lorsque cette ébullition s'arrête, on chauffe au bain-marie pour chasser l'excès d'éther, et l'on traite le résidu par un peu d'alcool, puis par un excès d'eau froide lorsque toute effervescence a cessé.

On séparera par décantation la couche supérieure qui est constituée par un mélange d'éthylbenzène, de benzène et d'un peu de benzène bromé; on la lavera une fois ou deux avec de l'eau, on la séchera sur du chlorure de calcium et on la rectifiera au tube Le Bel.

La majeure partie du produit distille entre 130 et 140°; un second fractionnement fournira de l'éthylbenzène sensiblement pur, bouillant à 133-136°. Rendement, 30 grammes (70 pour 100).

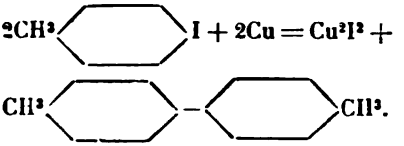
L'éthylbenzène se présente sous la forme d'un liquide mobile,

moins dense que l'eau dans laquelle il est insoluble. Il bout à 135-136° [Tollens en Fittig, *Ann. Chem.*, **131**, 310; Fittig et Kœnig, *ibid.*, **144**, 277].

Synthèse au moyen du cuivre.

Préparation du pp'-ditolyle, .

Le ditolyle s'obtient en chauffant le p-iodotoluène avec du cuivre en poudre :



Dans un tube à essai de large diamètre (3 cm. environ), on introduit

p-Iodotoluène..... 20 grammes.

Ce tube est fermé par un bouchon que traverse un thermomètre plongeant jusqu'au fond. On le chauffe au bain d'air à 210°, puis on ajoute, par portions de 1 à 2 grammes :

Cuivre pulvérisé [1]..... 20 grammes.

A chaque addition, la masse entre en ébullition; peu à peu, elle devient plus épaisse; on agite de temps à autre avec le thermomètre. Lorsque le cuivre est totalement ajouté on chauffe encore une demi-heure à 210°, puis on monte lentement jusqu'à 260°, et l'on chauffe encore dix minutes à cette température.

Après refroidissement, le produit de la réaction est pulvérisé et épuisé à l'alcool bouillant.

On concentre par distillation les solutions alcooliques jusqu'à 60 à 70 cc., on filtre chaud et on laisse refroidir. Le pp'-ditolyle cristallise; on en obtient encore un peu par concentration des eaux-mères. Le produit essoré, lavé avec un peu d'alcool froid et séché sur l'acide sulfurique fond à 121°. Le rendement est de 3,5 grammes.

Le pp'-ditolyle cristallise en aiguilles blanches, peu solubles dans l'alcool froid, fusibles à 121°. [Ullmann, *Ann. Chem.*, **332**, 44].

1. Le cuivre dont on fait usage pour ces sortes de réactions est du cuivre pulvérisé industriel servant pour la dorure en faux. On le dégraisse en le lavant à l'éther ou à la ligroïne.

§ II. Condensations au moyen des dérivés organo-métalliques.

Cette méthode de synthèse est basée sur l'introduction dans une molécule organique d'un résidu hydrocarboné fixé lui même sur un atome métallique (zinc, magnésium, sodium). Cette introduction se fait généralement par addition des éléments constituants du dérivé organo-métallique à un composé non-saturé, le résidu hydrocarboné se fixant généralement sur le groupement le plus positif.

Ainsi, le zinc-éthyle réagira sur l'acétone de la façon suivante :

$$\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>\!C=O + Zn\!<\!\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix} = \begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}C^2H^5\\OZn.C^2H^5\end{matrix}.$$

On obtient ainsi un composé organo-métallique complexe, qu'il suffit ensuite de traiter par l'eau pour séparer le résidu métallique du reste de la molécule :

$$\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}C^2H^5\\OZnC^2H^5\end{matrix} + H^2O = \begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}C^2H^5\\OH\end{matrix} + ZnO + C^2H^6.$$

Dans certains cas, l'introduction du radical carboné s'effectue par double décomposition, et ce dernier prend la place d'un groupement moins positif :

$$RI + MgIC^2H^5 = R.C^2H^5 + MgI^2.$$

Au lieu de faire réagir le dérivé organo-métallique tout formé, on peut l'engendrer en présence du corps non saturé, c'est-à-dire mettre en contact le métal (zinc ou magnésium), le dérivé halogéné et le dérivé non saturé.

Les dérivés organo-métalliques les plus employés sont ceux du zinc et du magnésium; toutefois les premiers ne servent plus guère que pour la préparation des *cétones*[1]. (Ex. : *Méthyléthylcétone*, Freund, *Ann. Chem.*, **118**, 3; Popow, *ibid.*, **145**, 289), et pour celle des arsines, des phosphines etc. En revanche, on emploie couramment le *zinc* lui-même pour préparer certains dérivés alcooliques secondaires ou tertiaires (Voy. *Ether diméthyloxypivalique*, p. 321).

Les *dérivés organo-magnésiens* sont au contraire d'un emploi courant. Ils répondent à la formule générale $Mg\!<\!\begin{matrix}X\\R\end{matrix}$ (X étant du chlore, du brome ou de l'iode) et renferment en outre une certaine quantité d'éther de constitution. On les prépare habituellement en faisant réagir le dérivé halogéné sur du magnésium en rubans[2], en présence d'éther anhydre; ils restent dissous dans l'excès de solvant et peuvent alors réagir sur un certain nombre de composés soit par addition soit aussi par double décomposition.

Leurs applications sont extrêmement nombreuses; nous ne mentionnerons que les suivantes : Condensation avec les *aldéhydes*, donnant

1. M. Blaise emploie également des dérivés organo-zinciques mixtes pour préparer des composés cétoniques.

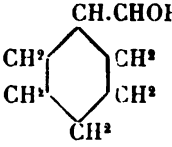
2. M. Baeyer se sert dans certains cas de magnésium activé par chauffage avec de l'iode (*D. Chem. G.*, **38**, 2759).

naissance aux alcools secondaires (aux alcools primaires dans le cas du trioxyméthylène) [Voy. *Alcool hexahydrobenzylique*, p. 318]. — Condensation avec les *cétones*, fournissant des alcools tertiaires (Voy. *Triméthylcarbinol*, p. 320). Condensation avec les éthers sels, donnant également naissance aux alcools tertiaires (Ex. : *Triphénylcarbinol* à partir du benzoate de méthyle, Ullmann et Münzhuber, *D. chem. G.*, **36**, 406). — Condensation avec les orthoformiates, conduisant aux acétals (Ex. : *Aldéhyde benzoïque*, Bodroux, *C. R.*, **138**, 92, 700; Tschitschibabine, *D. Chem. G.*, **37**, 186). — Condensation avec certains *dérivés halogénés*, fournissant des carbures (Ex. : *Allylbenzène*, Barbier et Grignard, *Bull. Soc. Chim.*, (3), **31**, 841).

Le *magnésium* métallique est employé comme le zinc pour préparer certains composés alcooliques secondaires et tertiaires, notamment dans le cas où les dérivés halogénés employés ne fournissent pas d'organo-magnésiens (Ex. : *Ether méthylcyclohexylglycolique*, Zélinsky et Gutt, *D. Chem. G.*, **35**, 2140).

Exemples de condensations au moyen des dérivés organo-métalliques.

Condensation d'un dérivé organo-magnésien avec le trioxyméthylène. Synthèse de l'alcool hexahydrobenzylique.



Cet alcool s'obtient en condensant le bromure de cyclohexylmagnésium avec le trioxyméthylène :

$$C^6H^{11}MgBr + CH^2O = CH^2{<}^{C^6H^{11}}_{OMgBr}.$$

$$CH^2{<}^{OMgBr}_{C^6H^{11}} + H^2O = C^6H^{11}.CH^2OH + MgO + HBr$$

Il se fait en même temps une petite quantité du formal $CH^2(OC^6H^{11})^2$.

Dans un ballon de 2000 cc. muni d'une large allonge, d'un tube à brome et d'un réfrigérant ascendant, on introduit :

Ether anhydre [1]	500 grammes.
Bromocyclohexane	300 —
Sulfure de carbone	1 ou 2 gouttes.
Magnésium en rubans [2]	44 grammes.

1. L'éther employé dans les réactions de ce genre doit avoir été agité au préalable avec 1/6 de son volume d'acide sulfurique à 50 p. 100; on le sèche ensuite sur du sodium en fils.

2. Le magnésium doit avoir été décapé à la toile d'émeri sur une certaine longueur.

La réaction s'amorce spontanément, mais grâce à la présence du sulfure de carbone elle ne devient pas tumultueuse et il se forme très peu de cyclohexène. Si toutefois une ébullition trop vive se manifestait, on modérerait la réaction par des affusions d'eau froide. Peu à peu le magnésium disparaît, tandis que la solution devient opalescente; finalement on chauffe 1/2 heure au bain-marie, puis on laisse refroidir complètement.

La solution du magnésien est alors additionnée d'un seul coup de

Trioxyméthylène sec [1]..... 55 grammes.

ce qui provoque un échauffement très faible. On agite énergiquement; la plus grande partie du trioxyméthylène se dissout. On abandonne à froid pendant 12 heures, puis on chauffe 24 heures à l'ébullition; au bout de ce temps, il s'est déposé une certaine quantité de l'organo-magnésien mixte, sous la forme d'une poudre cristalline d'un blanc grisâtre. Après refroidissement, on introduit par petites portions au moyen du tube à brome

Acide sulfurique à 20 p. 100..... 500 cc.

On aura soin de refroidir énergiquement le ballon, car la décomposition du magnésien dégage beaucoup de chaleur; quand tout l'acide a été ajouté, on chauffe doucement pour achever de dissoudre la magnésie, puis on décante la solution éthérée, on épuise encore deux ou trois fois les eaux-mères par de petites quantités d'éther et on fractionne les extraits éthérés après les avoir séchés sur du carbonate de potasse sec. Après deux tours de rectification, on obtient 112 gr. d'alcool hexahydrobenzylique passant entre 183 et 187°; de plus, le résidu qui renferme du formal hexahydrobenzylique. peut être chauffé avec de l'acide sulfurique à 20 p. 100 et il fournit dans ces conditions encore 16 gr. d'alcool, de sorte que le rendement total est de 60 à 66 p. 100 environ.

L'alcool hexahydrobenzylique se présente sous la forme d'un liquide peu soluble dans l'eau; il bout à 181° (corr.) sous 755 mm. et possède une odeur amylique assez peu agréable [Sabatier et Mailhe, *Bull. Soc. Chim.*, (3), **33**, 77; Freundler, *Bull. Soc. Chim.*, (3), **35**, 547].

1. Le trioxyméthylène sec s'obtiendra en chauffant le produit commercial au bain-marie et dans le vide, tant qu'il distille de l'eau. On le maintiendra ensuite pendant un certain temps sur l'acide sulfurique également dans le vide.

Condensation d'un dérivé organo-magnésien avec une cétone. Préparation du triméthylcarbinol, $(CH^3)^3.C(OH)$.

Cet alcool s'obtient en faisant réagir l'acétone sur l'iodure de méthyl-magnésium :

$$CH^3MgI + \frac{CH^3}{CH^3}>CO = \frac{CH^3}{CH^3}>C<\frac{OMgI}{CH^3}$$

$$(CH^3)^3C.OMgI + H^2O = (CH^3)^3C.OH + MgO + HI.$$

Dans un ballon de 1 000 cc. muni d'un réfrigérant ascendant et d'un tube à brome, on introduit :

Magnésium en rubans.....	16 gr. 5
Éther anhydre.....	250 cc.

puis l'on ajoute par petites portions :

Iodure de méthyle pur..... 100 grammes.

La réaction s'amorce d'elle-même; on la modère autant que possible par des affusions d'eau froide, puis on achève de dissoudre le magnésium en chauffant quelque temps au bain-marie.

Le ballon est ensuite entouré d'un mélange de glace et de sel; on fait alors couler goutte à goutte par le tube à brome, en agitant :

Acétone pure et sèche..... 35 grammes.

La réaction est énergique; chaque goutte d'acétone produit en tombant dans le magnésien un bruissement assez fort et un précipité blanc solide. Quand tout est ajouté, on laisse reposer 12 heures à froid, puis on décompose avec précaution par l'acide sulfurique dilué comme dans le cas de l'alcool hexahydrobenzylique (Voy. p. 319). La magnésie étant dissoute, on décante la solution éthérée, et on entraîne la couche aqueuse par un courant de vapeur de façon à extraire le carbinol dissous; on arrête l'entraînement après avoir recueilli environ 250 cc. de liquide. Ce dernier est saturé de carbonate de potasse sec, puis épuisé à deux ou trois reprises par l'éther (300 cc. en tout). Les deux extraits éthérés sont réunis, séchés sur du carbonate de potasse anhydre et fractionnés très lentement au Le Bel, de façon à restreindre l'entraînement de l'alcool par l'éther.

Dès que le thermomètre s'élève au-dessus de 40°, on arrête l'opération, et on chauffe le résidu qui est constitué par un *hydrate* du triméthylcarbinol, avec 10 gr. environ de baryte

caustique pure, à l'ascendant, pendant 2 heures. On distille ensuite l'alcool ainsi déshydraté au bain d'huile, sans dépasser 125°, puis on fractionne une dernière fois en recueillant la portion 81-83°. Rendement, 25-30 grammes.

Le triméthylcarbinol cristallise par refroidissement en aiguilles blanches, fusibles à 25°, très solubles dans l'eau; il bout à 83°. Son *hydrate*, $2C^4H^{10}O$, H^2O, bout à 80° [Grignard *Ann. Ch. phys.*, (7), **24**, 469].

Condensation d'un dérivé halogéné avec une cétone en présence de zinc. Préparation de l'éther diméthyloxypivalique,

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!C(OH)-C(CO^2C^2H^5)\!<\!\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}$$

L'éther diméthyloxypivalique se prépare en faisant réagir sur le zinc un mélange d'éther bromoisobutyrique et d'acétone en solution benzénique :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!CO + \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!CBr-CO^2C^2H^5 = \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!C(OZnBr)-C\!<\!\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \\ CO^2C^2H^5 \end{matrix}.$$

Le dérivé bromozincique formé est ensuite décomposé par l'eau :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!C(OZnBr)-C\!<\!\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \\ CO^2C^2H^5 \end{matrix} + H^2O = Zn\!<\!\begin{matrix} Br \\ OH \end{matrix} + \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!C(OH)-C\!<\!\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \\ CO^2C^2H^5 \end{matrix}.$$

Dans un ballon de 1 000 cc. bien sec, on introduit

Zinc en planures minces..... 40 grammes.

Ce ballon est muni d'un bouchon portant un tube à brome et relié à un bon réfrigérant ascendant. On fait d'autre part un mélange de

Benzène sec.....	100 grammes.
Éther α-bromisobutyrique.....	100 —
Acétone sèche.....	40 —

On verse 1/3 environ de ce mélange sur le zinc, on adapte le réfrigérant et l'on chauffe au bain-marie. Pour amorcer la réaction, on chauffe dans un tube à essai 1 gramme environ de couple Zn-Cu avec 1 cc. ou 2 cc. d'éther bromisobutyrique, il se produit une vive réaction; on projette alors le contenu du tube dans le ballon et on éteint le feu sous ce dernier. Bientôt

se déclare une réaction très violente qui provoque une vive ébullition du liquide. On entretiendra cette réaction en introduisant par portions, au moyen du tube à brome, le reste du mélange. On ne refroidira le ballon en le plongeant dans l'eau s'il est nécessaire, que juste ce qu'il faut pour éviter l'engorgement du réfrigérant. La réaction s'achève en moins d'un quart d'heure et le zinc est presque totalement dissous. On chauffe encore une demi-heure au bain-marie, puis on laisse refroidir.

On verse alors le contenu du ballon sur 300 à 400 grammes de glace pilée placée dans un entonnoir à décanter de 1 000 cc. puis on dissout l'oxyde de zinc qui s'est séparé dans la quantité suffisante d'acide sulfurique à 30 p. 100. On décante la couche benzénique, on la lave à l'eau, puis avec de l'eau légèrement ammoniacale et enfin à l'eau pure. On la sèche sur du carbonate de potassium et, après avoir chassé le benzène au bain-marie, on fractionne dans le vide. Le rendement est d'autant plus élevé que la réaction est plus énergique; il peut varier, selon le mode opératoire, de 60 à 90 p. 100.

L'éther diméthyloxypivalique est un liquide incolore, d'une odeur spéciale, un peu soluble dans l'eau. Il bout à 93° sous 19 mm. et à 91° sous 17 mm. [Courtot, *Bull. Soc. Chim.* (3), **36**, 298; Blaise, *communication particulière*].

---

§ III. Synthèses au moyen des chlorures métalliques.

Le type de ce genre de condensation est la réaction de Friedel et Crafts, qui consiste à souder un résidu de dérivé halogéné sur un noyau aromatique en présence de *chlorure d'aluminium anhydre* :

$$RCl + C^6H^6 = C^6H^5.R + HCl.$$

Le dérivé halogéné peut être un chlorure ou un bromure alcoolique *gras* ou *aromatique à chaîne longue*, mono ou polysubstitué, ou un *chlorure d'acide* quelconque. Au lieu d'un chlorure d'acide, on peut employer un anhydride. La réaction sera alors représentée par l'équation :

$$(RCO)^2O + C^6H^6 = C^6H^5COR + R.CO^2H.$$

Quant au carbure, il peut être substitué dans une certaine mesure par des groupements nettement électropositifs (CH^3, C^2H^5, AzH.R, OR, etc., mais les rendements deviennent de moins en moins bons à mesure que le nombre des groupements augmente, surtout dans le cas d'un dérivé parabisubstitué. Les phénols, les aldéhydes, les éthers sels donnent également de mauvais résultats; les dérivés nitrés et les azoïques ne se condensent pas.

Quant au chlorure d'aluminium, on peut lui substituer dans certains cas l'*aluminium métallique* en présence de gaz HCl, ou un mélange de

chlorure et d'*oxychlorure d'aluminium* (Ex. : *Benzaldoxime*, Scholl, *D. Chem. G.*, **32**, 3492).

La condensation elle-même s'effectue généralement en présence d'un excès de carbure ; dans certains cas, cependant, on opère en *solution sulfocarbonique ou ligroïnique* (Ex. : *Acide diméthylaminobenzoyl-benzoïque*, Haller et Guyot, *Bull. Soc. Chim.*, (3), **25**, 168). Les divers modes opératoires employés seront décrits plus loin.

Parmi les applications de cette méthode, nous mentionnerons :

La préparation des *hydrocarbures substitués* au moyen des dérivés mono- ou polyhalogénés alcooliques (Voy. *Triphénylméthane*, p. 323) ; celle des *aldéhydes* au moyen de l'oxyde de carbone, du gaz chlorhydrique et du chlorure cuivreux ou du chlorhydrate d'acide cyanhydrique (Voy. *Aldéhyde p-toluique*, p. 325) ; celle des *cétones* au moyen des chlorures ou anhydrides d'acides monobasiques (Voy. *Acétophénone*, p. 328) ; celle des *acides cétoniques* au moyen des anhydrides d'acides bibasiques (Voy. *Acide benzoylpropionique*, p. 329) ; celle des *nitriles* au moyen du chlorure de cyanogène (Ex. : *Benzonitrile* Friedel et Crafts, *Bull. Soc. Chim.*, (2), **29**, 2), des *amides* au moyen du chlorure d'urée (Ex. : *Amide p-toluique*, Gattermann et Schmidt, *D. chem. G.*, **20**, 858), etc.

Le *chlorure d'aluminium* et le *chlorure ferrique* ont été également appliqués à la préparation de certaines cétones grasses (le premier dans le cas de l'*acétylacétone* seulement, A. Combes, *Ann. Chim. Phys.*, (6), **12**, 207). Le chlorure ferrique réagissant sur un chlorure d'acide gras, forme avec ce dernier une combinaison que l'on peut représenter par la formule $[(2RCOCl.FeCl^3)—HCl]$, et qui est détruite par l'eau avec production d'une cétone symétrique :

$$[(2RCOCl.FeCl^3) — HCl] + H^2O = CO^2 + HCl + FeCl^3 + R.CO.R$$

(Ex. : *Dipropylcétone*, Hamonet, *Bull. Soc. Chim.*, (2), **50**, 357).

Exemples de synthèses au chlorure d'aluminium.

Condensation d'un dérivé halogéné alcoolique avec un carbure. Préparation du triphénylméthane, $CH(C^6H^5)^3$.

Le triphénylméthane se prépare en condensant le benzène avec le chloroforme en présence de chlorure d'aluminium :

$$CHCE^3 + 3C^6H^6 = 3HCl + CH\,(C^6H^5)^3.$$

Dans cette préparation, il est nécessaire de sécher rigoureusement aussi bien les appareils que le benzène et le chloroforme. Ces derniers seront par conséquent laissés en contact avec du chlorure de calcium fondu pendant un ou deux jours.

L'opération s'effectuera dans l'appareil que représente la figure 44 ; le ballon devra avoir une contenance de deux litres environ, l'acide chlorhydrique dégagé sera conduit par un tube abducteur dans une fiole contenant de l'eau et tarée avant l'expérience pour qu'on puisse contrôler le dégagement d'acide

chlorhydrique. L'orifice du tube ne doit pas plonger dans l'eau, mais seulement arriver à quelques millimètres de la surface, afin d'éviter les absorptions.

Dans le ballon, on place

Benzène.....	180 grammes
Chloroforme.....	35 —

puis, au moyen d'un tube de large diamètre fermé par un bouchon de liège, qu'on voit sur la gauche de la figure, on introduit, par portions de 5 grammes,

Chlorure d'aluminium pulvérisé 18 grammes.

On pourra se servir, pour manier le chlorure, d'une petite main de cuivre. Après chaque addition, on aura soin d'agiter énergi-

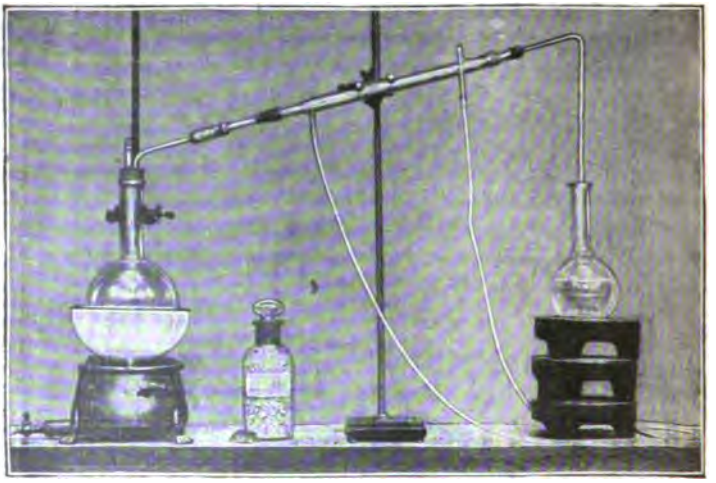


Fig. 44. — Préparation du triphénylméthane.

quement le ballon, et l'on n'introduira une nouvelle portion que lorsque le dégagement de gaz chlorhydrique aura cessé. Tout le chlorure ayant été introduit, on chauffe le ballon au bain-marie pendant une ou deux heures; lorsque la réaction est terminée, le poids de la fiole doit avoir augmenté d'environ 40 grammes. On laisse alors refroidir, et l'on verse le produit brut dans une grande capsule contenant de l'eau glacée [1]. L'excès de chlorure d'aluminium est décomposé, ainsi que la

1. Cette opération doit être faite loin de toute flamme, pour éviter l'inflammation des vapeurs de benzène.

combinaison de chlorure d'aluminium et de triphénylméthane, et le mélange de triphénylméthane et de benzène vient se séparer à la surface sous la forme d'une couche épaisse qu'on décante et qu'on lave à l'acide chlorhydrique, à la soude et à l'eau.

Ce mélange est ensuite séché sur du chlorure de calcium et soumis à la distillation fractionnée. Le benzène ayant été éliminé, on recueille séparément deux portions : l'une, passant entre 200 et 300°, est constituée par un mélange de diphénylméthane et de produits chlorés ; l'autre, passant entre 320 et 370°, contient principalement du triphénylméthane. On pousse la distillation jusqu'à ce qu'il commence à passer des produits goudronneux.

La fraction 320-370° se solidifie par le refroidissement. Pour la purifier, on la fait cristalliser dans le benzène bouillant. Dans ces conditions, le triphénylméthane s'unit à une molécule de benzène pour former une *combinaison moléculaire*, $C^{19}H^{16}.C^6H^6$, qui se présente sous la forme de grands prismes limpides, fusibles à 76°. Cette combinaison, qui est peu soluble dans le benzène, se dissocie déjà à 90°. On la chauffera donc au bain-marie, et on fera cristalliser le résidu dans l'alcool bouillant. Rendement, 25 grammes.

Le triphénylméthane se présente sous la forme d'aiguilles fusibles à 92°, solubles dans tous les dissolvants organiques. Il bout à 358-359°.

[Friedel et Crafts, *C. R.*, **84**, 1450; *Ann. Chim. Phys.*, (6), **I**, 489; Biltz, *D. chem. G.*, **26**, 1961.]

Condensation de l'oxyde de carbone et du gaz chlorhydrique avec un carbure.

Préparation de l'aldéhyde p-toluique, $CH^3C^6H^4CHO$.

Ce composé se prépare très facilement en faisant agir un mélange d'oxyde de carbone et de gaz chlorhydrique sec sur le toluène en présence de chlorure d'aluminium et de chlorure cuivreux, ce qui, théoriquement, revient à faire réagir le chlorure de formyle naissant sur le toluène :

$$CH^3.C^6H^5 + H.COCl = CH^3.C^6H^4.CHO + HCl.$$

Le chlorure cuivreux est destiné à fixer momentanément l'oxyde de carbone, qui est ensuite déplacé de sa combinaison par le gaz chlorhydrique.

On introduit dans un ballon de 1 litre,

Chlorure d'aluminium pulvérisé et fraîchement préparé.....	150 grammes
Chlorure cuivreux [1].....	40 —

puis on recouvre le tout de

Toluène desséché sur du chlorure de calcium.....	100 grammes.

Le ballon est placé dans une terrine (qu'on a supprimée pour

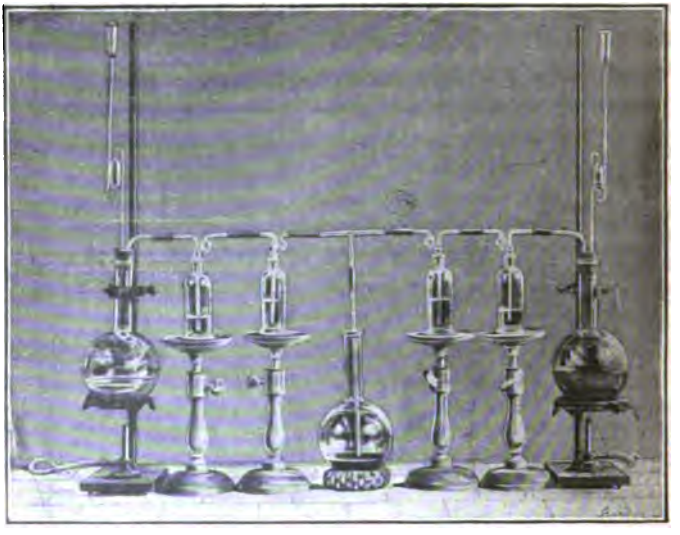


Fig. 45. — Préparation de l'aldéhyde p-toluique.

la clarté de la figure), et entouré d'eau à 30°, de façon à pouvoir être agité énergiquement. Il est fermé par un bouchon

1. Le chlorure cuivreux sera préparé de la façon suivante :

Dans un ballon de 1 litre muni d'un bouchon de caoutchouc donnant passage à un tube de verre à pointe effilée, on introduit :

Tournure de cuivre.....	60 gr.
Chlorure cuivrique cristallisé.....	100 —
Acide chlorhydrique ordinaire.....	400 cmc.

On chauffe doucement au bain-marie jusqu'à ce que la liqueur soit complètement décolorée. On ajoute alors un grand excès d'eau froide qui précipite le chlorure cuivreux sous la forme d'une poudre blanche.

Après l'avoir lavé à l'eau par décantation, on l'essorera rapidement et on le lavera successivement avec de l'alcool, de l'éther sec et, pour finir, avec un peu de toluène. Ainsi préparé, il est absolument blanc et anhydre, et peut être conservé assez longtemps sans altération.

percé de deux trous par l'un desquels passe un long tube ouvert; l'autre trou est traversé par un tube coudé, plongeant dans le liquide, et destiné à l'arrivée du mélange gazeux. Le gaz chlorhydrique et l'oxyde de carbone sont produits séparément dans deux ballons de 2 litres [1] et lavés, le premier à l'eau, le second à la potasse, puis séchés sur l'acide sulfurique. On les réunit au moyen d'un tube à double branche qui est relié au tube plongeant dans le ballon par un joint de caoutchouc à vide.

L'appareil étant monté, on chauffera d'abord le ballon à oxyde de carbone, puis, lorsque le dégagement gazeux sera devenu régulier (3 à 4 bulles par seconde), on chauffera le ballon à acide chlorhydrique en réglant la flamme de façon qu'il y ait toujours plus du premier gaz que du second (2 à 3 bulles par seconde). Le ballon devra être agité aussi souvent que possible.

En employant les proportions indiquées, l'opération dure environ six heures. Elle est terminée lorsque tout le chlorure d'aluminium a disparu. On verse alors le contenu du ballon, qui est devenu brunâtre et visqueux, sur de la glace pilée, afin de détruire la combinaison organo-métallique qui s'est formée, et l'on entraîne par un courant de vapeur le toluène inaltéré et l'aldéhyde p-toluique. Pour séparer ces deux corps, on décantera la couche qui surnage, et on l'agitera pendant quelques heures avec une solution très concentrée de bisulfite de sodium. La combinaison qui se dépose est essorée et lavée avec un peu d'éther, pour enlever le toluène restant; les eaux mères bisulfitiques sont séparées par décantation du toluène qui surnage, et lavées avec un peu d'éther; on leur adjoint la combinaison qui a été essorée, on ajoute un excès de carbonate de sodium et on distille jusqu'à ce qu'il ne passe plus de gouttelettes huileuses.

Le liquide distillé est traité de nouveau par l'éther, et la solution éthérée soumise à la distillation fractionnée. La portion bouillant à 200-210° constitue de l'aldéhyde p-toluique presque absolument pure. Le rendement devrait atteindre 70 grammes, d'après M. Gattermann; en fait, il est généralement un peu plus faible.

1. La préparation du gaz chlorhydrique a été décrite (p. 244). On emploiera dans le cas présent 500 grammes de sel, 900 grammes d'acide sulfurique et 100 grammes d'eau. — Pour l'oxyde de carbone, on mélangera 250 grammes de ferrocyanure de potassium bien pulvérisé avec 2 250 grammes d'acide sulfurique concentré. En chauffant très modérément, on obtiendra un dégagement régulier d'oxyde de carbone pendant huit heures consécutives.

L'aldéhyde p-toluique constitue un liquide assez mobile, doué d'une odeur aromatique agréable. Elle bout à 204° et se dissout un peu dans l'eau [Gattermann, *D. chem. G.*, **30**, 1623, *Ann. chem.*, **347**, 352].

Condensation d'un chlorure d'acide avec un carbure. Préparation de l'acétophénone, $C^6H^5COCH^3$.

L'acétophénone peut être obtenue en distillant un mélange d'acétate et de benzoate de calcium, ou en faisant réagir le chlorure d'acétyle (ou l'anhydride acétique) sur le benzène en présence de chlorure d'aluminium :

$$C^6H^6 + CH^3.COCl = CH^3.CO.C^6H^5 + HCl.$$

On introduit dans un ballon de 1 litre

Chlorure d'aluminium pulvérisé et fraîchement préparé..... 135 grammes,

qu'on recouvre de

Benzène..... 180 grammes.

On ferme ensuite le ballon au moyen d'un bouchon percé de deux trous par lesquels passent un tube à brome et une allonge reliée à un réfrigérant ascendant. Le ballon est ensuite entouré d'eau glacée. Ceci fait, on laisse couler goutte à goutte par l'entonnoir à brome

Chlorure d'acétyle..... 80 grammes,

en prenant soin d'agiter énergiquement la masse, et on laisse ensuite reposer le tout pendant quelques heures, à basse température. Lorsque le chlorure d'aluminium a disparu, on décante avec précaution le contenu du ballon dans une capsule où se trouve de la glace pilée. Lorsque la combinaison d'acétophénone et de chlorure d'aluminium est détruite, on verse le liquide dans un grand décanteur, on sépare la couche qui surnage, on la lave à la soude très diluée, puis à l'eau, on la filtre sur un filtre humecté de benzène et on la rectifie.

La portion passant vers 190-220° est soumise à une nouvelle rectification et fournit alors de l'acétophénone presque pure. Les rendements sont assez mauvais dans cette préparation, car il se forme des quantités assez notables d'acétylacétone par suite de la réaction du chlorure d'aluminium sur le chlorure d'acétyle. On n'obtient guère que 70 gr. de produit pur.

L'acétophénone cristallise dans un mélange réfrigérant en lamelles fusibles à 20°. Elle bout à 202° et se dissout dans les

liquides organiques, mais non dans l'eau [Friedel et Crafts, *Ann. Chim. Phys.*, (6), **1**, 507; **14**, 455].

Condensation d'un anhydride d'acide bibasique avec un carbure. Préparation de l'acide benzoylpropionique, $C^6H^5.CO.CH^2.CH^2.CO^2H$.

L'acide benzoylpropionique s'obtient en condensant le benzène avec l'anhydride succinique en présence de chlorure d'aluminium :

$$C^6H^6 + \begin{matrix} CH^2\text{-}CO \\ | \\ CH^2\text{-}CO \end{matrix} > O = C^6H^5\text{-}CO.CH^2.CH^2\text{-}CO^2H.$$

Dans un ballon de 2 000 cc. on introduit :

Benzène sec.....	1 000	grammes.
Anhydride succinique pulvérisé..	100	—
Chlorure d'aluminium pulvérisé..	150	—

Le ballon est mis en relation avec une colonne à ponce sulfurique pour éviter l'introduction d'humidité, puis on laisse en contact pendant quatre jours en agitant de temps à autre. Il se dépose une masse noirâtre formée par la combinaison aluminique de l'acide benzoylpropionique.

On verse alors la masse dans de l'eau acidulée d'acide chlorhydrique (10 p. 100 environ) en ajoutant au besoin un peu de glace pour modérer l'élévation de température qui se produit.

On décante la couche inférieure aqueuse et on l'épuise avec 200 cc. de benzène que l'on joint à la solution benzénique principale. Ces deux solutions réunies sont agitées avec un léger excès de soude à 10 p. 100 de façon à leur enlever la totalité de l'acide, puis la solution alcaline, filtrée, est précipitée par l'acide chlorhydrique en excès.

L'acide benzoylpropionique brut se sépare, partie en gouttes huileuses qui se solidifient bientôt, partie en lamelles cristallines; il est essoré à la trompe et lavé avec un peu d'eau.

Pour le purifier, on le dissout dans un petit excès d'eau de baryte, puis on précipite l'excès de baryte par un courant d'acide carbonique. Le carbonate de baryum entraîne en se précipitant la totalité des impuretés résineuses qui souillaient l'acide brut; il suffit alors de filtrer et de mettre en liberté l'acide ainsi purifié par un très léger excès d'acide chlorhydrique. On complètera la purification, après essorage par une cristallisation dans l'eau bouillante. Rendement, 45 grammes.

L'acide benzoylpropionique cristallise en lamelles nacrées, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau bouillante et dans la plupart des solvants organiques sauf la ligroïne. Il fond à 116° [Burcker, *Bull. Soc. Chim.*, (2), **35**, 17].

§ IV. Condensations au moyen des dérivés sodés.

Les réactions de cette catégorie permettent d'introduire dans certaines molécules un résidu hydrocarboné à la place d'un hydrogène mobile ; elles s'effectuent par l'intermédiaire d'un dérivé sodé ou potassé sur lequel on fait ensuite agir un dérivé halogéné. Le type de ce genre de condensations est la *synthèse malonique* :

$$NaH.C<^{CO^2C^2H^5}_{CO^2C^2H^5} + IR = RH.C<^{CO^2C^2H^5}_{CO^2C^2H^5} + NaI$$

Les composés qui se prêtent à la formation de dérivés sodés sont ceux qui renferment un groupement $>CH^2$ ou un groupement $>CHR$ relié à deux des groupements suivants :

$$-CO^2C^2H^5, -CHO, >C=O, -CAz, -CH=CH- \text{ ou } -AzO^2$$

Il existe une autre catégorie de composés susceptibles de fournir des dérivés sodés et de se prêter par leur intermédiaires à des condensations nombreuses. Ce sont les carbures acétyléniques vrais, du type $RC\equiv CH$; toutefois les dérivés sodés correspondants se comportent comme de véritables composés organo-métalliques, et on peut en fait les appliquer à la plupart des synthèses qui ont été mentionnées au § II [Moureu, *Bull. Soc. Chim.*, (3), **23**, 3 ; **25**, 302, 563, 708 ; **27**, 18, 360, 374, 378 ; **31**, 1327].

Pour effectuer l'introduction de l'atome métallique, on peut employer le *sodium* lui-même (en solution benzénique ou xylénique), l'*éthylate de sodium*, dissous généralement dans un excès d'alcool absolu, et dans certains cas l'*amidure de sodium*, en présence d'éther ou de benzène (Ex. : *Menthone*, Haller et Martine, *C. R.*, **140**, 130).

Quant aux dérivés halogénés, ils peuvent être absolument quelconques, et le résidu peut supporter diverses fonctions ; toutefois les dérivés aromatiques vrais ne réagissent que si la molécule renferme en même temps des groupements électronégatifs tels que AzO^2, etc. (Ex. : *Ether dinitrophénylmalonique*, Richter, *D. Chem. G.*, **21**, 2472). Les iodures réagissent plus facilement que les bromures et surtout que les chlorures. On pourra, si l'on est obligé d'avoir recours à ces derniers, opérer en présence d'un peu d'iodure de sodium (Wohl, *D. Chem. G.*, **39**, 1951).

Exemples de condensations par l'intermédiaire des dérivés sodés.

Condensation avec l'éther malonique sodé. Préparation de l'éther isobutylmalonique,

$$(CH^3)^2CH.CH^2.CH<^{CO^2C^2H^5}_{CO^2C^2H^5}$$

Cet éther se prépare en faisant réagir l'iodure d'isobutyle sur le sodomalonate d'éthyle :

$$C^4H^9I + CHNa(CO^2C^2H^5)^2 = C^4H^9.CH(CO^2C^2H^5)^2 + NaI$$

Le sodomalonate d'éthyle se préparera simplement en ajoutant l'éther malonique à une solution de sodium dans l'alcool absolu :

$$CH^2(CO^2C^2H^5)^2 + C^2H^5ONa = CHNa(CO^2C^2H^5)^2 + C^2H^5OH$$

Dans un ballon de 250 centimètres cubes, surmonté d'un réfrigérant ascendant, on place

Alcool absolu ..... 100 grammes.

dans lequel on dissout par petites portions

Sodium..... 7 grammes.

Lorsque tout le sodium a disparu, on ajoute

Malonate d'éthyle..... 50 grammes.

Le liquide se prend rapidement en une masse blanche gélatineuse, qui constitue l'éther malonique sodé. On introduit alors par petites portions, par le haut du réfrigérant et en agitant énergiquement :

Iodure d'isobutyle..... 60 grammes;

il est inutile de refroidir le ballon pendant cette opération, car le réfrigérant doit suffire à condenser les vapeurs d'iodure et d'alcool qui se dégagent. On chauffe ensuite au bain d'huile à 130° environ, jusqu'à ce que la réaction de la masse ne soit plus alcaline, puis on chasse l'alcool par distillation au bain de sel, et l'on précipite par un excès d'eau.

L'isobutylmalonate d'éthyle qui se sépare est isolé au moyen de l'éther, et la solution éthérée est distillée directement (d'abord au bain-marie pour chasser l'éther, puis à feu nu). On obtient du premier coup environ 50 grammes d'isobutylmalonate d'éthyle pur, bouillant à 225-228° [Guthzeit, *Ann. Chem.*, **209**, 236].

Condensation avec l'éther acétylacétique sodé.
Préparation de l'éther isobutylacétylacétique,

$$CH^3.CO.CH<\begin{matrix}CO^2C^2H^5\\C^4H^9.\end{matrix}$$

Pour préparer ce composé on chauffe en vase clos un mélange d'iodure d'isobutyle, d'éther acétylacétique sodé et d'alcool absolu :

$$CH^3.CO.CHNa.CO^2C^2H^5 + C^4H^9I = NaI +$$
$$CH^3.CO.CH<\begin{matrix}CO^2C^2H^5\\C^4H^9.\end{matrix}$$

Dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, on introduit :

Alcool absolu..... 200 grammes.
et Sodium bien décapé..... 15,5 —

Lorsque le sodium est dissous et que le ballon est refroidi, on transvase rapidement le contenu de ce dernier dans une bouteille à soda bien sèche (Voy. p. 10) et on ajoute d'un seul coup

Éther acétylacétique[1]..... 85 grammes.

puis on ferme hermétiquement le récipient après l'avoir agité et on laisse reposer 12 heures. La masse est ensuite additionnée de

Iodure d'isobutyle..... 120 grammes.

et la bouteille est refermée au moyen d'un bouchon de liège qu'on maintient solidement par une ficelle. L'appareil est ensuite chauffé au bain de sel pendant 8 à 10 heures; au bout de ce temps la réaction est devenue neutre et un peu d'iodure de sodium s'est déposé.

On transvase alors le contenu de la bouteille dans un ballon, en rinçant avec un peu d'alcool, puis on chasse l'alcool au bain de sel, on reprend le résidu par un peu d'eau, et on isole le produit de condensation au moyen de 300 cc. d'éther. L'extrait éthéré est séché sur du chlorure de calcium, distillé au bain-marie, puis rectifié dans le vide. On recueillera la portion passant à 112-115° sous 20 mm. Rendement 60 gr.

L'éther isobutylacétylacétique se présente sous la forme d'un liquide peu soluble dans l'eau, doué d'une odeur assez fine. Il bout à 114° sous 20 mm. [Locquin, *Bull. Soc. Chim.*, (3), **31**, 757].

Condensation avec l'éther cyanacétique sodé.
Préparation de l'éther cyanodiméthylsuccinique,

$$(CH^3)^2C.CO^2C^2H^5$$
$$|$$
$$CAz.CH.CO^2C^2H^5$$

Pour préparer ce composé on condense l'éther cyanacétique sodé avec le bromisobutyrate d'éthyle :

$$(CH^3)^2.CBr.CO^2C^2H^5 + CAz.CHNa.CO^2C^2H^5 =$$
$$NaBr + (CH^3)^2.C.CO^2C^2H^5$$
$$|$$
$$CAz.CH.CO^2C^2H^5.$$

1. L'éther acétylacétique devra avoir été tout récemment distillé dans le vide. Il bout à 73-75° sous 14 millimètres.

La réaction peut se faire en vase ouvert, mais elle est plus rapide et elle fournit de meilleurs rendements lorsqu'on opère en autoclave à 120°.

Dans le premier cas, on procédera comme pour la condensation malonique. On dissout

	Sodium	8 grammes.
dans	Alcool absolu.....	90 —

puis on ajoute à la liqueur encore chaude,

Éther cyanacétique pur.....	37 grammes.

et au bout de quelques heures

Bromisobutyrate d'éthyle pur..	70 grammes.

On chauffe ensuite à l'ascendant, au bain de sel, pendant environ 24 heures. Au bout de ce temps, la masse s'est fortement colorée en rouge. On chasse ensuite l'alcool par distillation, on reprend le résidu par l'eau et on épuise par l'éther. L'extrait éthéré est séché sur le chlorure de calcium, puis distillé au bain-marie et rectifié dans le vide. On recueillera la portion passant à 177-180° sous 51 mm. Rendement, 35 à 36 gr. soit 50 p. 100 de la théorie.

L'éther cyanodiméthylsuccinique constitue un liquide assez visqueux, peu soluble dans l'eau, doué d'une odeur fade [Blaise, *Bull. Soc. Chim.*, (3), **21**, 537].

Appendice. — La synthèse des nitriles par double décomposition entre les dérivés halogénés ou les alcoylsulfates et les cyanures métalliques peut être rapprochée dans une certaine mesure des condensations précédentes. Elle sera représentée par l'équation :

$$R.X + CAzK = R.CAz + KX.$$

La réaction s'effectue directement en solution aqueuse ou alcoolique; quelquefois on ajoute de la glycérine de façon à améliorer le contact.

Exemple de condensation d'un dérivé halogéné avec le cyanure de potassium.
Préparation du cyanure de benzyle, $C^6H^5CH^2CAz$.

Ce nitrile s'obtient en chauffant le chlorure de benzyle avec une solution alcoolique de cyanure de potassium :

$$C^6H^5.CH^2Cl + KCAz = C^6H^5.CH^2CAz + KCl.$$

On introduit dans un ballon de 1 litre, muni d'un réfrigérant

ascendant, une solution de

Cyanure de potassium aussi pur que possible.....	60 grammes

dans

Eau.....	55 cc.

et l'on chauffe doucement cette solution au bain de sable. On ajoute ensuite peu à peu, par l'extrémité supérieure du réfrigérant, un mélange de

Chlorure de benzyle.....	100 grammes
Alcool.....	100 —

puis l'on maintient le tout à une douce ébullition pendant trois ou quatre heures.

Il importe pour cette préparation d'employer du cyanure pur et de ne chauffer ni trop fort, ni trop longtemps, sans cela il se forme de notables quantités de tribenzylamine, $Az(CH^2.C^6H^5)^3$, qui se sublime en longues aiguilles blanches dans le col du ballon.

Lorsque la réaction est terminée, le contenu du ballon s'est séparé en deux couches, constituées, l'inférieure par une solution aqueuse de chlorure de potassium, la supérieure par une solution alcoolique de cyanure de benzyle.

On sépare celle-ci par décantation, et on la soumet directement à la distillation fractionnée. Il passe d'abord de l'alcool et de l'eau, puis des traces de chlorure de benzyle et enfin, de 200 à 235°, du cyanure de benzyle à peu près pur, qu'il suffit de rectifier encore une fois. Rendement, 70 grammes.

Le nitrile phénylacétique constitue un liquide mobile, plus dense que l'eau, qui bout à 232° et qui possède une odeur désagréable. L'acide sulfurique dilué le saponifie à chaud en donnant, suivant la température, de la phénylacétamide ou de l'acide phénylacétique [Cannizzaro, *Ann. Chem.*, **96**, 247; Staedel, *D. chem. G.*, **19**, 1951; Hotter, *ibid.*, **20**, 82].

---

§ V. Condensations au moyen de l'éthylate de sodium.

Le type de ce genre de condensations est la préparation de l'éther acétylacétique qui peut être représentée par l'équation :

$$CH^3.CO^2C^2H^5 + CH^3.CO^2C^2H^5 + C^2H^5ONa =$$

$$CH^3.C\begin{matrix}\diagup OC^2H^5 \\ -ONa \\ \diagdown CH^2.CO^2C^2H^5\end{matrix} + C^2H^5OH = CH^3.C(ONa) = CH.CO^2C^2H^5 + 2C^2H^5OH.$$

M. Claisen a généralisé cette réaction et l'a appliquée aux condensa-

tions des éthers-sels avec d'autres éthers et avec des corps cétoniques. En somme, la méthode de Claisen consiste à remplacer un atome d'hydrogène d'un carbone voisin d'un groupe C = O ou — $CO^2C^2H^5$, par un radical acide R.CO, provenant lui-même d'un éther-sel.

La réaction s'effectue à froid, en présence d'*éthylate de sodium sec* ou dissous dans l'alcool, *de sodium* ou quelquefois d'*amidure de sodium*. Appliquée aux éthers, elle fournit des *éthers β-céloniques* (Ex. : *Ether benzoylacétique*, Claisen et Lowmann, *D. Chem. G.*, **20**, 653); avec les cétones, on obtient des *β-dicétones* (Voy. *Benzoylacétone*, p. 335).

Un second type de condensations effectuées sous l'influence de l'éthylate de sodium nous est fourni par l'addition des éthers malonique ou acétylacétique aux composés non saturés.

Cette réaction se formule par exemple ainsi :

$$C^6H^5\text{-}CH=CH\text{-}CO^2C^2H^5 + CH^3\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CO^2C^2H^5 = C^6H^5\text{-}CH(CH^3\text{-}CO\text{-}CH\text{-}CO^2C^2H^5)\text{-}CH^2\text{-}CO^2C^2H^5$$

(Michael, *J. prakt. Chem.*, (2), **33**, 349, **43**, 390, **45**, 55, **49**, 20, etc.; Vorländer, *Ann. Chem.*, **341**, 56, **345**, 158). Enfin l'éthylate de sodium a été appliqué à la préparation des éthers glycidiques par condensation des cétones avec les éthers α chlorés :

$$\frac{R}{R'}>CO + ClCH^2.CO^2C^2H^5 = \frac{R}{R'}>C<\begin{matrix}CH\text{-}CO^2C^2H^5\\ |\\ O\end{matrix} + HCl$$

(Darzens, *C. R.*, **139**, 1214).

Exemple de condensation d'un éther-sel avec une cétone. Préparation de la benzoylacétone, $C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^3$.

La benzoylacétone résulte de la condensation, en présence d'éthylate de sodium, de l'acétophénone avec l'éther acétique :

$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH^3 + CH^3.CO\text{-}OC^2H^5 = C^2H^5OH + C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^3.$$

On commence par préparer de l'éthylate de sodium sec. Pour cela, on dissout, dans un ballon de 500 cc.

	Sodium.....	12 grammes.
dans	Alcool absolu.....	150 cc.

Le ballon est alors muni d'un bouchon portant deux tubes, l'un adapté à un réfrigérant, l'autre descendant jusqu'à la surface du liquide et relié à un générateur d'hydrogène sec. On distille rapidement l'alcool, puis on chauffe au bain d'huile jusqu'à 200° en faisant passer un courant lent d'hydrogène jusqu'à dessiccation complète de l'éthylate. On laisse refroidir dans le courant d'hydrogène; le gâteau d'éthylate se détache facilement des parois du ballon, on le pulvérise rapidement dans un mortier chaud et on l'emploie de suite.

Dans un ballon de 1 000 cc. on introduit

Acétate d'éthyle pur et sec..... 90 grammes;

on refroidit par de la glace et on ajoute peu à peu, en agitant, l'éthylate préparé précédemment.

Il se forme une bouillie à laquelle on ajoute par petites portions, en maintenant toujours le ballon dans la glace

Acétophénone pure et sèche... 60 grammes.

L'échauffement produit est assez faible, la masse se fluidifie et devient jaune, puis jaune brun. On laisse le ballon dans la glace; au bout de 5 à 10 minutes, le produit se prend en une masse épaisse gélatineuse formée par le dérivé sodé de la benzoylacétone. On laisse la réaction s'achever pendant la nuit.

Le lendemain, le contenu du ballon est devenu complètement solide, il est marron clair; les portions qui se sont trouvées étalées sur les parois ont noirci fortement.

La masse est délayée avec de l'éther sec, essorée sur une plaque de Büchner et lavée à l'éther. On la dissout ensuite dans 500 cc. environ d'eau glacée et on ajoute

Acide acétique..... 30 cc.

La benzoylacétone se sépare aussitôt sous forme d'un précipité blanc qui est essoré, lavé à l'eau et séché sur l'acide sulfurique.

Pour la purifier, on la dissout dans 50 cc. d'alcool bouillant, on filtre, rince le ballon et le filtre avec 10 cc. d'alcool bouillant et on laisse cristalliser. Les aiguilles qui se déposent par refroidissement sont essorées et lavées avec 10 cc. d'alcool froid. Par concentration des eaux mères, on obtient encore une petite quantité de produit. Le rendement total est de 35 grammes de benzoylacétone fondant à 60°.

La benzoylacétone cristallise en aiguilles blanches, solubles dans l'alcool bouillant et dans la ligroïne bouillante, peu solubles à froid surtout dans la ligroïne. Elle fond à 60-61°. Sa solution alcoolique donne avec le perchlorure de fer une coloration rouge intense [Claisen et Beyer, *D. Chem.*, *G.*, **20**, 2180].

---

§ VI. Condensations effectuées au moyen d'agents déshydratants.

Les condensations par déshydratation sont extrêmement variées et elles peuvent s'effectuer sous l'influence d'un très grand nombre

d'agents, et même en l'absence de tout agent. Toutefois on peut les rapporter, au point de vue théorique, à deux types bien caractérisés, selon que l'élimination d'eau aura lieu entre le groupement alcool ou acide et un carbone hydrogéné :

$$R.OH + H.R' = R.R' + H^2O$$

ou que cette élimination se fera entre un groupement aldéhydique ou cétonique, d'une part, et un groupement CH^2 ou deux groupements CH d'autre part :

$$R.C\lessgtr^{H}_{O} + CH^2<^{R}_{R'} = H^2O + R.CH = C<^{R}_{R'}$$

On admet généralement dans ce dernier cas, la formation intermédiaire d'un produit d'aldolisation $R.CHOH.CH<^{R}_{R}$, qui se déshydraterait ensuite.

Au point de vue pratique les deux catégories de réaction comportent indistinctement l'emploi de presque tous les agents déshydratants.

Parmi ces derniers, les plus employés sont :

L'*acide sulfurique concentré* qui est appliqué à la préparation des dérivés du diphénylméthane et du triphénylméthane (Voy. *Trianisylméthane*, p. 337) à celle des dérivés de l'anthraquinone (Ex. : *Acide anthraquinone-sulfonique*, Liebermann, *D. Chem. G.*, **7**, 805; *Diméthylaminoanthraquinone*, Haller et Guyot, *Bull. Soc. Chim.*, **25**, 206) et à celle des dérivés quinoléiques (Voy. *Quinoléine*, p. 338); l'*acide chlorhydrique* plus ou moins concentré, qui sert aussi dans certains cas à la préparation de dérivés du triphénylméthane, et que l'on emploie plus fréquemment pour aldoliser et crotoniser les aldéhydes grasses (Ex. : *Aldol*, Wurtz, *C. R.*, **74**, 1361), et pour préparer les produits de condensation des cétones (Ex. : *Oxyde de mésityle* et *phorone*, p. 340); la *soude* et la *potasse* à l'aide desquelles on condense les aldéhydes avec des groupements CH^2 mobiles, c'est-à-dire voisins de carbonyles, de fonctions éthers-sels ou de groupements nitrés (Voy. *Benzylidène-acétone*, p. 341): les *bases organiques secondaires*, telles que la *diéthylamine* et la *pipéridine*, dont les applications sont du même ordre (Voy. *Dinitro-2-4-stilbène*, p. 342); enfin certains sels, comme le *chlorure de zinc*, qui est utilisé dans la préparation des dérivés du triphénylméthane, et pour la condensation des alcools et des acides avec les composés aromatiques (Voy. *Résacétophénone*, p. 343), et l'*acétate de sodium anhydre* dont l'application la plus importante est la réaction de Perkin, c'est-à-dire la synthèse des acides aromatiques non saturés à partir des aldéhydes aromatiques et des anhydrides d'acides gras (Voy. *Acide cinnamique*, p. 343).

Exemples de condensations par déshydratation.

Condensation par l'acide sulfurique.

A. Préparation du tri-anisylméthane, $CH\left[C_6H_4OCH^3\right]^3$.

Ce composé s'obtient en faisant agir l'acide sulfurique sur

un mélange d'anisol et d'aldéhyde anisique :

$$CH^3O.C^6H^4.CHO + 2C^6H^5.OCH^1 = CH(C^6H^4OCH^3)^3 + H^2O.$$

On introduit dans l'appareil à agitation mécanique de la page 13,

Aldéhyde anisique fraîchement distillée	60 grammes.
Anisol	100 —
Acide acétique cristallisable	300 —

puis on entoure le ballon d'un mélange réfrigérant et on fait couler en agitant :

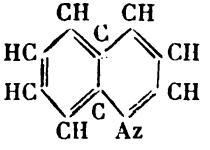
Acide sulfurique concentré	220 grammes.

La liqueur se trouble peu à peu, puis il se sépare à la surface une couche huileuse qui augmente progressivement. On laisse alors revenir à la température ordinaire, et on abandonne la masse à elle-même pendant six à huit jours en l'agitant aussi fréquemment que possible.

On verse ensuite le produit sur de la glace pilée (150 gr. environ), puis on épuise à l'éther, on lave la solution éthérée à la soude et à l'eau, on la sèche sur le chlorure de calcium, on chasse l'éther au bain-marie et on rectifie le résidu dans le vide. On recueille d'abord une certaine quantité d'anisol et d'aldéhyde anisique qui n'ont pas réagi, puis le thermomètre monte rapidement, et le trianisylméthane distille sous la forme d'un liquide rougeâtre, visqueux, entre 288° et 292° sous 17-18 millimètres. Rendement 90 grammes.

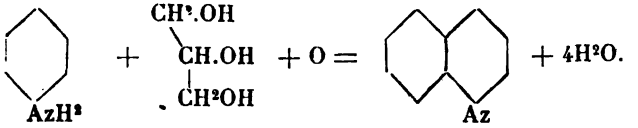
Le produit ainsi obtenu est sensiblement pur; il se solidifie complètement par refroidissement. On peut cependant l'obtenir tout à fait blanc en le dissolvant dans 6 parties d'alcool absolu bouillant, plongeant le ballon dans l'eau à 50°, et l'amenant aussi lentement que possible à 0° après avoir ajouté un germe solide. On obtient dans ces conditions des aiguilles blanches qui fondent à 45°-47° [Baeyer, *D. Chem. G.*, **35**, 1197].

B. Préparation de la quinoléine.



La synthèse de la quinoléine s'effectue au moyen de l'aniline,

de la glycérine et du nitrobenzène qui joue le rôle d'oxydant :



La réaction s'effectuant souvent avec une grande énergie, il est indispensable de se servir d'appareils assez volumineux. On introduira dans un ballon de 3 à 4 litres, surmonté d'un réfrigérant ascendant,

Nitrobenzène.....	45	grammes.
Aniline.....	70	—
Glycérine.....	120	—

On y ajoutera par petites portions

Acide sulfurique concentré....	105 cc.

et l'on agitera la masse jusqu'à ce que le sulfate d'aniline qui s'est formé d'abord se soit dissous.

On chauffe ensuite le ballon sur une toile métallique avec une toute petite flamme. Aussitôt qu'il commence à se dégager des bulles de vapeur, on enlève la flamme, et on laisse la réaction se continuer d'elle-même; dès que le liquide cesse de bouillir, on chauffe de nouveau, et l'on continue de la même façon jusqu'à ce que l'on n'observe plus de réaction; on élève alors la température de manière à maintenir le liquide en ébullition pendant deux heures environ.

La masse est ensuite étendue d'eau (1 lit. environ) et soumise à un entraînement à la vapeur. Le nitrobenzène en excès est entraîné, tandis que l'aniline et la quinoléine restent à l'état de sulfate. Lorsque le nitrobenzène est totalement éliminé, on ajoute

Soude à 20 p. 100.....	400 cc.

et l'on continue l'entraînement jusqu'à ce qu'il ne passe plus de gouttelettes huileuses.

Le liquide distillé est constitué par un mélange d'eau, d'aniline et de quinoléine. Pour éliminer l'aniline, le moyen le plus simple consiste à la détruire par l'acide azoteux. On ajoutera donc au liquide distillé de l'acide chlorhydrique en excès, puis du nitrite de sodium en solution concentrée jusqu'à ce que la liqueur bleuisse nettement le papier iodé-amidonné. On transvase ensuite le tout dans une capsule de 2 litres que l'on chauffe au bain-marie pour décomposer le diazoïque. Lorsqu'il ne se dégage plus d'azote, on sursature par la soude,

et on entraîne par un courant de vapeur la quinoléine. Celle-ci sera séparée de l'eau par décantation, séchée sur de la potasse caustique et soumise à deux rectifications. La portion bouillant à 235-240° constitue de la quinoléine sensiblement pure. Rendement, 65-70 grammes.

La quinoléine se présente sous la forme d'un liquide à odeur désagréable, plus dense que l'eau, bouillant à 237°. Elle est soluble dans l'alcool et dans l'éther et insoluble dans l'eau [Gerhardt, *Comptes rend. des trav. de Chim.*, **1845**, 30; Skraup, *Mon. f. Chem.*, **1**, 317; **2**, 144, 535; Walter, *J. prakt. Chem.* (2), **49**, 549].

Condensation par l'acide chlorhydrique. Préparation de l'oxyde de mésityle et de la phorone.

$(CH^3)_2C = CH.CO.CH^3$ — Oxyde de mésityle

$(CH^3)_2C = CH.CO.CH = C(CH^3)_2$ — Phorone

Ces deux produits prennent simultanément naissance dans l'action de l'acide chlorhydrique sur l'acétone.

On introduit

Acétone ordinaire bien desséchée..... 500 grammes

dans un ballon de deux litres, muni d'un bouchon à deux trous.

Le bouchon est traversé par deux tubes dont l'un plonge dans le liquide et est destiné au passage du gaz chlorhydrique sec; l'autre tube, assez long, est en verre mince, et tient lieu de réfrigérant. On refroidit le ballon au moyen d'eau glacée, et l'on sature l'acétone de gaz chlorhydrique jusqu'à refus. La liqueur est ensuite abandonnée à elle-même pendant deux ou trois semaines; au bout de ce temps, on ajoute un excès d'eau, on décante la couche inférieure et on la traite par la lessive de soude jusqu'à ce qu'elle soit presque décolorée et qu'elle surnage. On décante de nouveau, on sèche sur du chlorure de calcium et on entraîne par un courant de vapeur d'eau. Le liquide entraîné est additionné de quelques centimètres cubes de potasse alcoolique, afin de détruire les dernières traces de produits chlorés, puis lavé à l'eau, séché et fractionné. On recueille séparément les portions 129-140° et 180-200°.

La première fraction est formée d'oxyde de mésityle, qu'on purifie par une nouvelle distillation, et qui bout à 129-131°.

La deuxième, qui renferme la phorone, bout après rectification à 190-191°, elle se solidifie dans un mélange réfrigérant, et cristallise en prismes jaunâtres fusibles à 28°. L'acide sulfurique

dilué dédouble partiellement ces deux composés en régénérant l'acétone [Kasanjeff, *Journ. phys. chim. russe*, **7**, 173; Claisen, *Ann. Chem.*, **180**, 4].

Condensation par la soude. Préparation de la benzylidène-acétone, $C^6H^5.CH=CH.CO.CH^3$.

Ce composé s'obtient, en même temps que la dibenzylidène-acétone, en condensant l'aldéhyde benzoïque avec l'acétone en présence de soude diluée :

$$C^6H^5.CHO + CH^3.CO.CH^3 = C^6H^5.CH=CH.CO.CH^3 + H^2O$$

$$2C^6H^5.CHO + CH^3.CO.CH^3 = CO<\begin{matrix}CH=CH.C^6H^5\\CH=CH.C^6H^5\end{matrix} + 2\,H^2O$$

La condensation de l'aldéhyde benzoïque et de l'acétone met assez longtemps à s'effectuer. Elle demande de 4 à 6 jours, suivant l'agitation du mélange et la température. On opérera dans un ballon de 4 litres, muni d'un bon bouchon, dans lequel on introduira

Aldéhyde benzoïque.....	30 grammes.
Acétone régénérée de sa combinaison bisulfitique.....	60 —
Lessive de soude pure à 10 p. 100, exempte de carbonate.....	15 —

et

Eau.....	3 litres.

La masse devra être agitée énergiquement de temps en temps et maintenue à la température ordinaire. Au bout de quelques jours, il se dépose une huile jaunâtre assez lourde, qui est constituée par un mélange de benzylidène-acétone et de dibenzylidène-acétone. Ce mélange est séparé de la couche aqueuse par des épuisements à l'éther, la solution éthérée est séchée soigneusement sur du chlorure de calcium, l'éther chassé au bain-marie, et enfin le résidu soumis à la distillation fractionnée dans le vide.

On recueillera à part la portion bouillant à 150-155° sous 25 millimètres, qui est constituée par de la monobenzylidène-acétone presque pure. Cette portion sera rectifiée une seconde fois sous la pression normale (260-265°); le produit, qui se solidifie dans un mélange réfrigérant, sera essoré à basse température et séché sur du papier à filtrer. Rendement, 25 grammes.

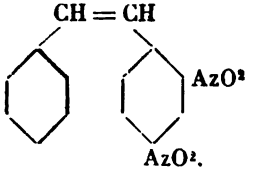
Le résidu de la distillation dans le vide est repris par l'éther, la solution filtrée est évaporée, et le résidu purifié par des

cristallisations dans l'alcool. On obtient ainsi quelques grammes de dibenzylidène-acétone pure.

La monobenzylidène-acétone cristallise en tables quadratiques fusibles à 42°. Elle bout à 260-263° et possède une odeur d'anis. Elle est soluble dans les dissolvants organiques sauf dans la ligroïne, et insoluble dans l'eau. L'acide sulfurique concentré la dissout avec une coloration orange.

La dibenzylidène-acétone cristallise en paillettes blanches fusibles à 112°. Elle se décompose à la distillation. L'acide sulfurique la colore en rouge foncé sans la dissoudre [Schmidt, *D. chem. G.*, **14**, 1460; Claisen et Ponder, *Ann. Chem.*, **223**, 139].

Condensation par la pipéridine. Préparation du dinitro-2-4-stilbène,



Ce composé s'obtient en chauffant un mélange d'aldéhyde benzoïque et de dinitro-2-4-toluène en présence de pipéridine :

$$C^6H^5.CHO + CH^3.C^6H^3(AzO^2)^2 = H^2O + C^6H^5.CH = CH.C^6H^3(AzO^2)^2$$

On introduit dans un ballon de 250 cc. surmonté d'un réfrigérant ascendant

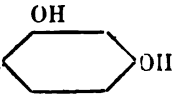
Dinitro-2.4-toluène.....	27 grammes
Aldéhyde benzoïque.....	18 —
Pipéridine.....	30 gouttes

puis on chauffe progressivement jusqu'à 160-170°; aussitôt qu'il commence à se former de l'eau, on baisse la flamme et on maintient la température entre 130 et 140° pendant 2 heures, puis on laisse refroidir.

Le produit pâteux et brunâtre, est alors malaxé avec une petite quantité d'alcool froid qui dissout les résines; on essore et on fait cristalliser dans l'acide acétique. Rendement 40 à 45 grammes.

Le dinitrostilbène se présente sous la forme d'aiguilles jaunes, peu solubles dans l'alcool et l'acide acétique. Il fond à 139-140° et se dissout dans les alcalis alcooliques avec une coloration verte qui devient rouge-brun à chaud [Thiele et Escales, *D. Chem. G.*, **34**, 2842].

Condensation par le chlorure de zinc.

Préparation de la résacétophénone, CH^3CO  OH

La résacétophénone se prépare en chauffant la résorcine avec de l'acide acétique et du chlorure de zinc :

$$C^6H^4(OH)^2 + CH^3.CO^2H = H^2O + CH^3CO.C^6H^3(OH)^2.$$

Dans un ballon de 250 cc. muni d'un tube ascendant et d'un thermomètre plongeant au fond, on introduit

Chlorure de zinc fondu..... 45 grammes.
Acide acétique cristallisable.. 45 —

puis on chauffe au bain d'huile à 130-140° jusqu'à dissolution.

La température étant ensuite redescendue à 100 gr. on ajoute

Résorcine ..... 30 grammes.

puis on chauffe graduellement vers 150°, jusqu'à ce qu'il se manifeste une réaction, d'ailleurs peu vive; on cesse alors de chauffer, et on se borne à maintenir pendant une demi-heure la température de 150°.

Après refroidissement, le contenu du ballon est versé dans 500 cc. d'eau, en rinçant avec 100 cc. La résacétophénone se sépare d'abord sous la forme d'huile, puis elle se solidifie peu à peu. Au bout de 2 heures on essore, on broie le résidu avec 50 cc. d'acide chlorhydrique dilué puis on essore de nouveau. Le produit ainsi obtenu est généralement coloré en rouge par la *résacéteine* qui se forme dans la réaction. Pour le purifier, on le fera cristalliser à plusieurs reprises dans de l'acide chlorhydrique à 1 p. 100, en présence de noir animal. Rendement, 15 à 16 grammes.

La résacétophénone se présente sous la forme de paillettes blanches, fusibles à 144°,5, solubles dans l'alcool, peu solubles dans l'eau [Nencki et Sieber, *J. prakt. Chem.*, (2), **23**, 147].

Condensation par l'acétate de sodium fondu. Préparation de l'acide cinnamique, $C^6H^5.CH = CH.CO^2H$.

L'acide cinnamique peut être préparé, entre autres procédés en condensant l'aldéhyde benzoïque avec l'anhydride acétique en présence d'acétate de sodium anhydre :

$$C^6H^5.CHO + (CH^3.CO)^2O + CH^3.CO^2Na = C^6H^5.CH = CH.CO^2Na + 2CH^3.CO^2H.$$

On admet qu'il se forme d'abord du phényl-3-oxypropionate de sodium, auquel l'anhydride acétique enlève une molécule d'eau pour donner de l'acide cinnamique.

On introduit dans un ballon de 500 centimètres cubes, muni d'un réfrigérant ascendant, un mélange de

Aldéhyde benzoïque.....	50 grammes
Acétate de sodium récemment fondu et pulvérisé.....	25 grammes
Anhydride acétique.....	75 grammes

et l'on chauffe le tout au bain d'huile, à 180°, pendant dix heures environ, de façon à maintenir une légère ébullition.

Le contenu du ballon est ensuite traité par à peu près 500 centimètres cubes d'eau bouillante, et la solution ainsi obtenue est soumise à l'entraînement par la vapeur d'eau, de façon à éliminer l'aldéhyde qui n'a pas réagi. Le résidu est additionné de carbonate de sodium sec, et la liqueur bouillante est filtrée et sursaturée par l'acide chlorhydrique. L'acide cinnamique se précipite complètement sous la forme de paillettes grisâtres qu'on essore après refroidissement et qu'on purifie par une ou deux cristallisations dans l'eau bouillante. Rendement, 30 grammes.

L'acide cinnamique se présente sous la forme d'aiguilles blanches, fusibles à 133°. Il est soluble dans l'alcool et dans l'eau bouillante, presque insoluble dans l'eau froide et dans la ligroïne [Perkin, *Chem. Soc.*, **26**, 217; **29**, 328].

---

§ VII. Condensations par pyrogénation.

La pyrogénation des matières organiques provoque en général des transformations extrêmement compliquées qui conduisent parfois à des produits plus condensés. La formation de ces derniers ne constitue donc pas une méthode générale.

Il y a toutefois deux types de réactions qui s'effectuent sous l'influence d'une température élevée, et d'une façon régulière. Ce sont :

I. La *pyrogénation des carbures aromatiques* ou des mélanges de *carbures aromatiques* et de *carbures gras incomplets*, qui fournit des carbures plus condensés ; ceux-ci se forment par soudure de deux noyaux avec élimination d'hydrogène :

$$RH + R'H = H^2 + RR'$$

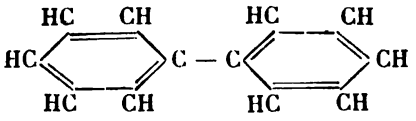
La réaction s'effectue en général en faisant passer les vapeurs des carbures dans un tube de fer chauffé au rouge sombre (Voy. ***Diphényle***, p. 345 et *Styrolène*, Berthelot, *Ann. Chim. Phys.*, (4), **12**, 7).

II. La *distillation sèche* des *sels de chaux ou de baryte des acides* monobasiques ou bibasiques, qui fournit une cétone à chaîne ouverte

ou cyclique (Voy. *Benzophénone*, p. 346). On peut quelquefois remplacer les sels des acides bibasiques par leurs anhydrides (Blanc, *C. R.*, **144**, 1356).

Exemples de condensations par pyrogénation.

Pyrogénation d'un carbure.
Préparation du diphényle.



Le biphényle constitue l'un des produits de la pyrogénation du benzène :

$$2\ C^6H^6 = C^6H^5 - C^6H^5 + H^2.$$

Pour le préparer, on fait passer des vapeurs de benzène dans un tube de fer forgé chauffé au rouge sombre. Comme les rendements sont assez faibles, il sera avantageux de monter un appareil continu dans lequel le benzène qui aura échappé à la pyrogénation sera séparé du biphényle par fractionnement et soumis de nouveau à l'action de la chaleur. Cet appareil peut être disposé de la façon suivante :

Le tube en fer forgé, qui doit avoir de 3 à 4 cm. de diamètre, est placé sur une grille à combustion dont on a enlevé la gouttière; ses deux extrémités doivent déborder la grille de 10 à 15 cm. On le remplit de fragments de ponce très grossièrement concassée. La grille elle-même doit être légèrement inclinée au moyen de briques convenablement disposées.

La partie la plus élevée du tube de fer est reliée au moyen d'un tube coudé, luté avec du plâtre et de l'amiante, à un entonnoir à brome de 500 cc. qui sera supporté par un support universel muni d'un anneau.

A l'autre extrémité du tube se trouve, également lutée, une allonge qu'on préparera avec un tube à entonnoir coudé, dont la branche descendante pénétrera dans un ballon à distillation fractionnée de 1 litre de capacité. Ce dernier, dont le col devra être un peu long, sera relié à un réfrigérant descendant. On le chauffera dans un bain de sel ou de chlorure de calcium, de façon à distiller au fur et à mesure qu'il se condensera, le benzène qui n'aura pas réagi.

L'appareil étant ainsi monté, on chauffe la partie médiane du tube (environ les 2/3) au rouge sombre, et l'on fait couler goutte à goutte le benzène au moyen de l'entonnoir à robinet.

Les rendements dépendent beaucoup de la température du tube et de la vitesse du passage du benzène. On obtient de bons résultats en faisant couler environ 150 cc. de liquide par heure (15 à 20 gouttes par minute). L'excès de benzène qui a été recueilli à l'extrémité de l'appareil est introduit de nouveau dans l'entonnoir à robinet, et l'on continue l'opération jusqu'à ce qu'il ne distille presque plus rien à la sortie du tube.

Ce résultat peut être atteint sensiblement au bout d'une journée.

On démonte alors l'appareil, et on soumet le produit de la réaction à la distillation fractionnée. Il passe d'abord du benzène jusqu'à 100°, puis une portion bouillant entre 240 et 300°, qui constitue du biphényle presque pur. Ce dernier se solidifie par le refroidissement. On achève de le purifier en le faisant cristalliser dans l'alcool.

Outre le biphényle, il se forme dans la pyrogénation une certaine quantité de carbures supérieurs, ainsi que du charbon qui reste dans le tube, et qui peut même l'obstruer si l'on ne prend pas la précaution de maintenir la température au rouge sombre.

Le biphényle se présente sous la forme de paillettes blanches, fusibles à 70°,5, solubles dans l'alcool et dans l'éther. Il distille sans décomposition à 254°.

[Fittig, *Ann. Chem.*, **121**, 363; Berthelot, *Bull. Soc. Chim.*, (2), **6**, 275; La Coste et Sorger, *Ann. Chem.*, **230**, 5; Gattermann, *D. chem. G.*, **23**, 1226.]

Distillation sèche d'un sel de chaux. Préparation de la benzophénone, $C^6H^5.CO.C^6H^5$

Cette cétone se prépare par distillation du benzoate de calcium :

$$(C^6H^5.CO^2)^2\,Ca = CaCO^3 + C^6H^5.CO.C^6H^5.$$

Pour préparer le benzoate de calcium, on dissout

Acide benzoïque..... 150 grammes

dans environ 1 litre d'eau bouillante, et l'on ajoute peu à peu un lait de chaux préparé en triturant

Chaux vive..... 50 grammes,

avec

Eau..... 500 grammes.

Lorsque le mélange est effectué, on chauffe encore pendant quelque temps à l'ébullition la liqueur, qui doit être alcaline au

tournesol, et l'on filtre rapidement sur un filtre à plis. Le résidu est lavé une ou deux fois à l'eau chaude, et les liqueurs claires sont ensuite réunies et évaporées à siccité. Le benzoate de calcium ainsi obtenu renferme 3 molécules d'eau de cristallisation. Pour l'en débarrasser, on le chauffera au bain de sable, dans une capsule de métal, jusqu'à ce qu'il soit devenu friable et pulvérulent.

Dans une cornue en grès de 500 centimètres cubes, on introduit

Benzoate de calcium..... 110 grammes.

La cornue est reliée par l'intermédiaire d'un tube large [1] à un réfrigérant descendant. On la chauffe sur un fourneau aussi rapidement que possible, et l'on continue l'opération jusqu'à ce qu'il ne distille plus rien. Le produit condensé est un mélange d'eau, de benzène, de benzophénone et d'anthraquinone, qu'on sépare par distillation fractionnée. On rejette tout ce qui passe au-dessous de 270° (eau, benzène, etc.), et l'on rectifie une deuxième fois la portion 270-320°, en recueillant la fraction 290-310° qui constitue de la benzophénone à peu près pure. Le produit est ensuite cristallisé dans un peu d'alcool. Rendement, 30-35 p. 100.

La benzophénone cristallise en prismes qui fondent tantôt à 26°, tantôt à 49°. Elle reste d'ailleurs très facilement en surfusion. Elle bout à 306°. Elle est soluble dans les dissolvants organiques et insoluble dans l'eau. [Peligot, *Ann. Chim. Phys.*, (2), **56**, 59, Kekulé et Franchimont, *D. chem. G.*, **5**, 409].

1. Ce tube sera adapté à la cornue au moyen d'un bouchon de liège soigneusement luté.

CHAPITRE XVI

PRÉPARATION DE QUELQUES DÉRIVÉS CARACTÉRISTIQUES

Nous décrirons dans ce chapitre quelques réactions qui, tout en étant très générales, ne rentrent pas dans les catégories précédentes; ces réactions sont utilisées surtout pour transformer certaines substances en dérivés cristallisés caractéristiques.

Préparation du nitroso-chlorure d'un composé éthylénique.
Nitroso-chlorure de terpinéol, $C^{10}H^{18}O.AzOCl$.

Dans un becher de 200 centimètres cubes, on introduit

Terpinéol cristallisé..... 15 grammes.
Acide acétique cristallisable... 15 cc.

On chauffe un peu pour dissoudre, puis on refroidit et on ajoute

Nitrite d'éthyle..... 11 cc.

On refroidit ensuite à — 10° au moyen d'un mélange réfrigérant et on ajoute goutte à goutte, en agitant constamment, un mélange de :

Acide acétique cristallisable..... 6 cc.
Acide chlorhydrique concentré..... 6 cc.

La température sera maintenue entre — 10° et — 5°. L'addition terminée, on laisse le produit dans le mélange réfrigérant. Peu à peu, la cristallisation commence et, au bout d'une heure, le produit est pris en masse. On ajoute alors de l'eau glacée et après une demi-heure de contact on essore; puis on lave à l'eau et on sèche sur l'acide sulfurique.

On obtient ainsi 20 grammes de nitrosochlorure d'un blanc bleuâtre, fondant sur le bloc à 134-135° (Wallach, *Ann. Chem.*, **277**, 121).

Préparation d'un éther m-nitrophtalique.

m-Nitrophtalate acide d'iso-amyle,

Les éthers-acides de l'acide m-nitrophtalique sont tous cristallisés et faciles à préparer; ils se prêtent surtout à la caractérisation des alcools gras primaires.

On chauffera au bain-marie dans un petit ballon :

Acide m-nitrophalique.....	6	grammes.
Acide sulfurique concentré.....	2	—
Alcool amylique-*r* (méthyléthyl-éthylique).....	15	—

jusqu'à dissolution complète de l'acide. La masse est ensuite versée dans 100 centimètres cubes d'eau, et épuisée à l'éther. La solution éthérée est distillée au bain-marie, d'abord à la pression ordinaire, puis dans le vide pour éliminer l'excès d'alcool. Le résidu sirupeux sera additionné, après refroidissement, de son volume de sulfure de carbone; ce traitement provoque la cristallisation de l'éther acide, qu'on essore et qu'on fait cristalliser une ou deux fois dans le benzène. Rendement, 4 à 5 grammes.

Le m-nitrophtalate acide d'amyle *r* cristallise en prismes d'un jaune pâle, fusibles à 117°. L'alcool amylique peut en être régénéré par simple agitation avec de la soude diluée froide [Marckwald, *D. Chem. G.*, **34**, 488; Freundler, *Bull. Soc. Chim.*, (3), **35**, 111].

Préparation d'un pyruvate alcoolique. Pyruvate d'isobutyle, $CH^3.CO.CO^2.C^4H^9$.

Les pyruvates des alcools primaires et secondaires s'obtiennent facilement par simple chauffage des constituants; on les transformera, après rectification, en semicarbazones (Voy. p. 352).

On chauffera au bain d'huile à 140° dans un ballon de Würtz de 50 centimètres cubes :

Acide pyruvique[1].....	10	grammes.
Alcool isobutylique.....	18	—

1. Pour préparer l'acide pyruvique, on décomposera l'acide tartrique

Au bout de 3 ou 4 heures, l'éthérification est à peu près complète. On adapte alors au ballon un bouchon muni d'un thermomètre et un réfrigérant, et on distille très lentement pour chasser l'eau et l'excès d'alcool, en se servant pour cela d'un bain d'huile que l'on maintient à 140-150°. Le résidu est ensuite fractionné dans le vide. On recueillera la portion bouillant à 74-76° sous 22 millimètres. Cette fraction est constituée par du pyruvate d'isobutyle suffisamment pur pour être transformé en semi-carbazone (Voy. p. 352).

Le pyruvate d'isobutyle se présente sous la forme d'un liquide peu soluble dans l'eau, doué d'une odeur fade [Bouveault, *Communication particulière*].

Préparation d'un phénylthiouréthane. Phénylthiocarbamate de méthyle, $C^6H^5.AzH.CS.OCH^3$.

L'isocyanate de phényle et l'isosulfocyanate de phényle se combinent avec la plupart des alcools et en donnant naissance à des phényluréthanes

---

par le bisulfate de potasse :

$$\begin{matrix}CHOH\text{-}CO^2H\\ |\\ CHOH\text{-}CO^2H\end{matrix} = CO^2 + H^2O + CH^3\text{-}CO\text{-}CO^2H$$

On commencera par fondre dans une capsule de platine :

Bisulfate de potasse pur..... 230 grammes.

puis on pulvérisera la masse solidifiée, on la tamisera et on la conservera quelque temps sur l'acide sulfurique dans le vide. D'autre part on séchera à 90° :

Acide tartrique pulvérisé et tamisé..... 175 grammes.

Le mélange intime des deux substances sera introduit dans un ballon de 2 000 cc. à col court, muni d'un thermomètre, d'un large tube abducteur et d'un réfrigérant descendant. Le ballon sera chauffé sur une toile métallique au moyen d'un fourneau.

On commence à chauffer en élevant progressivement la température ; il se dégage de l'acide sulfureux, de l'eau et des produits à odeur piquante; la masse devient noire, se boursoufle, puis la distillation commence lorsque le thermomètre marque 165°. On arrêtera l'opération quand des vapeurs blanches commenceront à apparaître dans le ballon.

Le produit distillé (110 gr. environ) est alors fractionné très lentement dans le vide au moyen de l'appareil figuré page 50. Il passe d'abord de l'eau, puis de l'acide pyruvique dilué, et enfin entre 70 et 80° sous 20 millimètres, de l'acide pyruvique à peu près pur (80 gr. environ). Cette fraction sera rectifiée de nouveau, et l'on recueillera à part le produit passant de 65 à 70° sous 10 millimètres ou de 70 à 75° sous 20 millimètres. On obtient ainsi 55 à 60 grammes d'acide fondant au-dessus de 0°.

L'acide pur fond à 13°,6 [Simon, *Bull. Soc Chim.*, (3), **13**, 335].

ou à des phénylthio-uréthanes qui sont généralement cristallisés, notamment les seconds [1].

Pour préparer le phénylthiocarbamate de méthyle, on chauffera au bain-marie, à l'ascendant, un mélange de

Isosulfocyanate de phényle.... 15 grammes.
Alcool méthylique..... 5 —

jusqu'à ce que le résidu se solidifie par refroidissement. On broiera ensuite la masse avec quelques gouttes d'alcool méthylique, on essorera, et on fera cristalliser le produit dans un peu d'alcool chaud. Point de fusion 97° [Orndorff, Richmond, *Am. Chem. Journ.*, **22**, 462].

Préparation d'une semicarbazone.

La semicarbazide est utilisée pour caractériser les cétones, les aldéhydes et certains composés cétoniques; dans le cas des aldéhydes, on emploie aussi fréquemment la thiosemicarbazide (Neuberg et Neimann, *D. Chem. G.*, **35**, 2049). La réaction peut être effectuée au moyen du chlorhydrate de semicarbazide ou de la semicarbazide libre [2].

---

1. L'isocyanate est également employé pour caractériser les acides alcools (Lambling, *Bull. Soc. Chim.*. (3), **19**, 771) et les alcools polyatomiques. Dans ce dernier cas, on effectuera la réaction en présence de pyridine [Maquenne, *Bull. Soc. Chim.*, (3), **31**, 430].

2. La semicarbazide libre se prépare en faisant agir le sulfate d'hydrazine et de potassium sur l'isocyanate de potassium :

$$SO^4KH.Az^2H^4 + CAzOK = SO^4K^2 + CO{<}^{AzH^2}_{AzH.AzH^2}.$$

Dans un ballon de 500 centimètres cubes on introduit :

Eau..... 100 cc.
Sulfate d'hydrazine..... 26 grammes.

Puis on chauffe au bain-marie et on ajoute par petites portions :

Carbonate de potassium pur et sec..... 15 grammes.

On refroidit ensuite énergiquement et l'on ajoute en 3 ou 4 fois :

Isocyanate de potassium fraîchement préparé... 17 grammes.

Il est nécessaire d'éviter tout échauffement.

Le mélange est ensuite abandonné à lui-même pendant douze à quinze heures, puis additionné de 300 centimètres cubes d'alcool. Le sulfate de potasse précipite complètement; on l'essore, on le lave avec de l'alcool à 80 p. 100, puis on distille les liqueurs à siccité dans le vide, en chauffant au bain-marie. Le résidu est ensuite épuisé par 200 centimètres cubes, puis par 100 centimètres cubes et enfin par 50 centimètres cubes d'alcool absolu bouillant.

Les solutions filtrées à chaud, abandonnent par refroidissement de

A. Semicarbazone de l'acétone

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!C=Az.AzH.CO.AzH^2.$$

Dans une fiole à fond plat de 50 centimètres cubes, on introduit :

Chlorhydrate de semicarbazide.....	11 grammes.
Acétate de soude cristallisé.....	13 —
Eau	20-25 cc.

puis lorsque la dissolution est complète, on ajoute

Acétone.....	5 grammes.

La combinaison s'effectue de suite, et la semicarbazone se précipite sous la forme de paillettes blanches. On essore au bout de quelques heures, on lave à l'eau et on fait cristalliser dans l'alcool bouillant.

La semi-carbazone de l'acétone fond à 186°-187° [J. Thiele et Stange, *D. Chem. G.*, **27**, 32; *Ann. Chem.*, **283**, 19].

B. Semicarbazone du pyruvate d'isobutyle.

Dans un petit ballon, surmonté d'un tube réfrigérant, on introduit

Pyruvate d'isobutyle[1].....	7 grammes.
Semicarbazide	4 —
Acide acétique.....	8 cc.

puis on chauffe 10 minutes au bain-marie. Ceci fait, on verse le contenu du ballon dans 100 centimètres cubes d'eau, on essore la semicarbazone précipitée, on la sèche à 80° et on la fait cristalliser dans un peu d'alcool méthylique bouillant.

Paillettes blanches, insolubles dans l'eau, fusibles à 233°.

Préparation d'une oxime.

Les oximes sont caractéristiques des aldéhydes et des cétones aromatiques, les dérivés gras étant pour la plupart liquides ou facilement

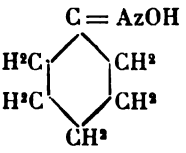
---

la semicarbazide parfaitement pure ; on essore, on lave avec un peu d'alcool et on sèche dans le vide. Le produit ne se conservant qu'en vase clos, on l'enfermera par portions de 1 à 2 grammes dans de petits tubes scellés que l'on aura tarés [Bouveault et Locquin, *Bull. Soc. Chim.*, (3), **33**, 162].

1. Voy. plus haut.

fusibles. La modification obtenue directement est toujours l'isomère anti. On peut opérer en milieu alcalin (Voy. *Benzophénone-oxime*, p. 196) ou en milieu neutre.

Oxime de la cyclohexanone,



Dans une fiole à fond plat, on dissout :

	Chlorhydrate d'hydroxylamine..	38 grammes.
dans	Eau.....	50 cc.

et ajoute une solution de

	Carbonate de potassium.....	38 grammes.
dans	Eau.....	50 cc.

puis on additionne peu à peu, en refroidissant sous le robinet, de

	Cyclohexanone.....	50 grammes.

et on ajoute assez d'alcool (environ 150 cc.) pour que la cétone soit dissoute.

Le lendemain, on verse dans 800 à 900 centimètres cubes d'eau et on épuise par 500 centimètres cubes d'éther. La solution éthérée, séchée sur le carbonate de potassium est fractionnée. Rendement, 48 grammes.

La cyclohexanone-oxime bout à 206-210°, elle se présente sous la forme d'une masse cristalline fusible à 88° [Baeyer, *Ann. Chem.*, **278**, 102].

Préparation d'une hydrazone.

Les hydrazones sont caractéristiques des aldéhydes et des cétones aromatiques (les dérivés gras sont généralement liquides) ainsi que des aldoses et des cétoses. On emploie souvent, au lieu de la phénylhydrazine, son dérivé p-nitré ou la diphénylhydrazine, la phénylbenzylhydrazine, etc. La phénylhydrazine elle-même peut être remplacée avantageusement dans certains cas par son carbazinate.

Phénylhydrazone de l'acétophénone, $\begin{matrix} C^6H^5 \\ CH^3 \end{matrix}\!>\!C=Az.AzH.C^6H^5$.

Pour préparer l'hydrazone de l'acétophénone, on chauffe au bain-marie, pendant deux ou trois heures :

	Acétophénone.....	5 grammes.
avec		
	Alcool.....	50 cc.
	Acide acétique.....	10 cc.
et		
	Phénylhydrazine.....	5 grammes.

Par refroidissement, l'hydrazone cristallise en aiguilles jaunes qui fondent à 105° [F. Just, *D. chem. G.*, **19**, 1205].

Phénylhydrazone de l'acétone, $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!>\!C=Az.AzH.C^6H^5$.

Dans un verre à pied de 125 cc. on place

Phénylcarbazinate de phénylhydrazine.....	13 grammes.

puis on verse d'un seul coup

Acétone.....	6 grammes.

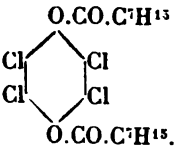
et on remue vivement avec un agitateur. La dissolution se fait, l'acide carbonique se dégage avec effervescence, et le résidu se solidifie complètement.

L'hydrazone qui est parfaitement pure et blanche sera séchée rapidement à basse température sur une assiette poreuse. Elle fond à 32° et brunit en se liquéfiant au bout de quelques jours [Freundler, *Bull. Soc. Chim.*, (3), **25**, 862].

Préparation d'un éther de la tétrachlorohydroquinone.

La tétrachlorohydroquinone sert à caractériser les acides gras. Il suffit de préparer le chlorure d'acide brut, et de le chauffer avec le réactif en question pour obtenir un dérivé di-acidylé caractéristique.

Dicapryl-tétrachlorohydroquinone,



On introduit dans un ballon de 20 cc. surmonté d'un tube réfrigérant

Acide caprylique.....	4 grammes.
Perchlorure de phosphore.....	5 —

puis on chauffe au bain-marie, tant qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique. On adapte ensuite au ballon un tube recourbé

1. Pour préparer ce réactif, il suffit de faire passer un courant de gaz carbonique sec dans une solution éthérée de phénylhydrazine. Le précipité blanc qui se forme est essoré, lavé avec un peu d'éther, et conservé sous une couche de ce dissolvant, dans un endroit frais.

et un petit réfrigérant descendant, et on chauffe de nouveau en faisant le vide [1] et en maintenant la température du bain au-dessous de 70°. Le résidu est ensuite additionné de :

Tétrachlorohydroquinone..... 3 grammes.

et le tout est chauffé au bain d'huile à 150°, jusqu'à ce que le dégagement d'acide chlorhydrique ait cessé. Après refroidissement on reprend le résidu par l'éther, on lave la solution éthérée avec du carbonate de soude, puis de la soude, on chasse l'éther au bain-marie et on fait cristalliser le résidu dans un mélange d'éther et de ligroïne. Point de fusion, 74° [Bouveault, *Bull. Soc. Chim.* (3), **27**, 354; Guérin, *Bull. Soc. Chim.* (3), **29**, 1120].

Préparation des sels d'un acide organique.

Les sels des acides organiques sont rarement caractéristiques, car ils n'ont en général pas de point de fusion net; par contre, certains d'entre eux (argent, baryum, calcium, cuivre) sont utilisés fréquemment pour la détermination de la grandeur moléculaire (Voy. *Lactate d'argent*, p. 111). Les *sels d'argent* sont préparés par double décomposition (Voy. *Benzoate d'argent*, p. 335); ceux de *baryum* et de *calcium* s'obtiennent plutôt en chauffant l'acide avec un excès de carbonate et d'eau (Voy. *Benzoate de chaux*, p. 346), ou encore en dissolvant l'acide dans de la baryte ou de l'eau de chaux, et précipitant l'excès de base par un courant d'acide carbonique (Voy. *Acide benzoylpropionique*, p. 329). Les sels de *cuivre* et de *plomb* se préparent généralement en traitant les sels alcalins par de l'acétate de cuivre ou de plomb en présence d'un léger excès d'acide acétique (Voy. *Anthranilate de cuivre*, p. 356) [2]. Enfin, les sels alcalins et les sels de bases organiques s'obtiennent presque toujours en saturant exactement l'acide libre par la base libre.

Benzoate d'argent, $C^6H^5.CO^2Ag$.

On dissout d'une part

Acide benzoïque..... 12 grammes.

dans le minimum d'ammoniaque concentrée, et l'on chauffe la liqueur au bain-marie, jusqu'à disparition de l'odeur ammoniacale. D'autre part on dissout

Azotate d'argent..... 9 grammes.
dans Eau..... 50 cc.

1. Ce mode opératoire devra être modifié pour les chlorures d'acides inférieurs.

2. On se rappellera que les acides organiques forment souvent des sels de cuivre ou de plomb basiques, tandis que les sels d'argent sont presque toujours normaux.

et l'on mélange les deux solutions. Le benzoate d'argent se précipite sous la forme de flocons blancs, qu'on lave à l'eau froide et qu'on fait cristalliser dans une grande quantité d'eau bouillante. On obtient ainsi de belles aiguilles d'un blanc rosé, très peu solubles dans l'eau froide. Rendement, 20 à 21 gr.

Anthranilate de cuivre, $\left[C^6H^4<\begin{matrix}CO^2\\AzH^2\end{matrix}\right]^2Cu$.

A une dissolution chaude de

Acide anthranilique..... 13 grammes.
dans Acide chlorhydrique à 10 p. 100. q. s.

on ajoute une solution concentrée et chaude de *sulfate de cuivre* renfermant 30-40 gr. de sel, puis de l'*acétate de soude* en solution également concentrée, tant qu'il se forme un précipité. L'anthranilate de cuivre se dépose sous la forme d'une poudre cristalline verte, qu'on essore après refroidissement, qu'on lave à l'eau et qu'on sèche à l'étuve à 100°. Rendement à peu près quantitatif. L'acide anthranilique peut être régénéré en décomposant ce sel par l'hydrogène sulfuré en présence d'eau bouillante.

Préparation d'un benzoate de phénol.

La plupart des benzoates de phénols sont solides et bien cristallisés; on les prépare par action du chlorure de benzoyle sur le phénol en présence de soude diluée.

Benzoate de p-crésol, $CH^3.C^6H^4.O.CO.C^6H^5$.

On dissout

p-Crésol..... 5 grammes.
dans Soude à 10 p. 100..... 30 cc.

et l'on place cette solution dans un petit ballon fermé par un bouchon de liège. On introduit ensuite par petites portions

Chlorure de benzoyle pur..... 8 grammes.

en agitant énergiquement et en attendant pour faire une nouvelle addition que la portion précédente ait réagi, ce que l'on reconnaît facilement à l'odeur. Les dernières gouttes de réactif, se trouvant en excès, disparaissent beaucoup plus lentement. Le benzoate de crésol se sépare durant cette opération sous la forme d'une huile visqueuse qui se concrète plus ou moins

rapidement. Lorsqu'il est complètement solidifié, on l'essore, on le lave à l'eau et on le fait cristalliser dans un peu d'alcool dilué tiède. Point de fusion, 71°,5.

Préparation des sels d'amines.

Les sels d'amines les plus caractéristiques sont les *chloroplatinates*, les *chloromercurates*, les *oxalates acides*, les *picrates* et les *iodométhylates*.

Chloroplatinate de diméthylamine, $[AzH(CH^3)^2.HCl]^2.PtCl^4$.

Une solution aqueuse de

Diméthylamine à 33 p. 100.... 5 grammes.

est additionnée d'acide chlorhydrique en léger excès, puis de

Chlorure de platine..... 8 grammes.

dissous dans un peu d'eau. La liqueur rouge est évaporée au bain-marie à commencement de cristallisation; après refroidissement on essore le sel, on le lave avec quelques gouttes d'eau et on le fait cristalliser dans une petite quantité d'eau chaude.

Le chloroplatinate de diméthylamine se présente sous la forme de cristaux rhombiques qui fondent en se décomposant vers 205°. Il existe sous deux modifications.

Chloromercurate d'aldéhyde o-aminobenzoïque,

$$2C^6H^4\begin{matrix}CHO\\ AzH^2\end{matrix},HCl.3HgCl^2.$$

Pour préparer ce sel on mélangedes solutions aqueuses concentrées de

Aldéhyde o-aminobenzoïque.... 2 grammes

dissoute dans le minimum nécessaire d'acide chlorhydrique dilué, et de

Chlorure mercurique..... 8,2 grammes.

Le précipité blanc qui se forme sera recristallisé dans l'eau bouillante. On obtient ainsi des aiguilles blanches, fusibles à 149°, très peu solubles dans l'eau froide [Carré, *C. R.*, 140, 664].

Oxalate acide d'aniline, $(CO^2H)^2,AzH^2.C^6H^5$.

On dissout à chaud dans un ballon de 250 cc.

	Acide oxalique.....	12 grammes.
dans	Alcool.....	100 cc.

puis on ajoute d'un seul coup

Aniline.....	9 grammes.

et on laisse refroidir. L'oxalate acide d'aniline se dépose sous la forme de tables prismatiques blanches fusibles à 171-172°. On obtient du premier jet 18 gr. de sel pur; les eaux-mères fournissent par concentration une nouvelle portion un peu moins pure.

Picrate de p-toluidine, $CH^3.C^6H^4.AzH^2,C^6H^2(AzO^2)^3OH$.

On mélange des solutions alcooliques chaudes filtrées, et aussi concentrées que possible de

Acide picrique.....	7 grammes.

et de

p-Toluidine.....	4 —

Par refroidissement, le picrate se dépose sous la forme de petits prismes jaune pâle, qui fondent à 169° en se décomposant.

Les picrates ne doivent pas être recristallisés, car ils se dissocient facilement.

Iodométhylate du phénylindazol, $C^6H^4<\begin{matrix}CH\\|\\Az\\/\quad\backslash\\CH^3\quad I\end{matrix}>Az.C^6H^5$.

Les iodométhylates ne sont guère employés que pour caractériser les amines ou les dérivés azotés tertiaires. On les obtient généralement par simple mélange des constituants; toutefois il est nécessaire dans certains cas de chauffer en vase clos à 100°.

On enferme dans un petit tube scellé :

Phénylindazol.....	2 grammes.
Iodure de méthyle.....	3 —

puis on chauffe le tube au bain de sel pendant deux ou trois heures. Après refroidissement, on transvase le contenu du tube dans une petite capsule, on laisse évaporer l'excès d'iodure,

et on lave l'iodométhylate avec un peu d'acétone puis avec de l'éther. Au besoin, on le dissoudra dans de l'alcool et on le reprécipitera par addition d'un excès d'éther.

L'iodométhylate de phénylindazol se présente sous la forme de petits prismes blancs qui fondent à 211° en se dissociant [Freundler, *Bull. Soc. Chim.*, (3), **29**, 746].

Préparation d'une phénylthio-urée. Phényl-m-xylylthio-urée,

$$CS<\begin{matrix}AzH.C^6H^5\\AzH.C^6H^3(CH^3)^2\end{matrix}.$$

L'isosulfocyanate de phényle se combine directement aux amines primaires et secondaires en donnant des thio-urées caractéristiques. On peut également préparer les urées correspondantes au moyen de l'isocyanate de phényle. Les dérivés mixtes doivent être recristallisés le moins possible et à des températures peu élevées, car ils se dissocient facilement en se transformant en un mélange d'urées symétriques.

On chauffera au bain-marie dans un petit ballon.

m-Xylidine.....	5 grammes.
Isosulfocyanate de phényle.....	6 —

jusqu'à solidification de la masse. On broiera ensuite le produit avec un peu d'alcool froid, et on le fera cristalliser rapidement dans de l'alcool tiède.

Paillettes blanches fusibles à 125°,5-126° [Dixon, *Chem. Soc.*, **67**, 538].

TABLE DES MATIÈRES

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE I. — GÉNÉRALITÉS SUR LES RÉACTIONS DE LA CHIMIE ORGANIQUE. CONDITIONS DE RÉACTION.

I. Conditions de masse 2
II. Conditions de température 3
III. Conditions de pression 7
IV. Conditions de contact 11
Remarques générales 15

CHAPITRE II. — MÉTHODES GÉNÉRALES DE PURIFICATION DES COMPOSÉS ORGANIQUES.

I. Épuisement et extraction 17
II. Filtration 22
III. Essorage 26
IV. Concentration des solutions 28
V. Décoloration des solutions 28
VI. Cristallisation 29
VII. Sublimation 34
VIII. Dessiccation 36
IX. Distillation 40
X. Entraînement par la vapeur d'eau 51

CHAPITRE III. — DÉTERMINATION DES CONSTANTES PHYSIQUES.

I. Point de fusion 53
II. Point d'ébullition 55
III. Solubilité 57
IV. Densité 58
V. Pouvoir rotatoire 63
VI. Pouvoir réfringent 67
VII. Formes cristallines 68
VIII. Conductibilité électrique 70
IX. Constantes thermiques 71

CHAPITRE IV. — ANALYSE ÉLÉMENTAIRE.

Essais préliminaires 83
I. Dosage du carbone et de l'hydrogène . . 85
II. Dosage de l'azote 94

III. Dosage du chlore, du brome et de l'iode. 103
IV. Dosage du soufre 108
V. Dosage du phosphore 108
VI. Dosage des métaux 109

CHAPITRE V. — ÉTABLISSEMENT DE LA FORMULE D'UN COMPOSÉ ORGANIQUE.

I. Détermination de la grandeur moléculaire. 111
II. Établissement de la formule. 119
III. Relations entre les propriétés optiques et les formules de structure. 121

DEUXIÈME PARTIE

PRINCIPALES MÉTHODES DE LA CHIMIE ORGANIQUE

CHAPITRE I. — CHLORURATION.

Généralités. 123
Exemples de chloruration 126

CHAPITRE II. — BROMURATION.

Généralités. 137
Exemples de bromuration 138

CHAPITRE III. — IODURATION.

Généralités. 152
Exemples d'ioduration 153

CHAPITRE IV. — NITRATION.

Généralités. 161
Exemples de nitration 162

CHAPITRE V. — NITROSATION.

Généralités. 171
Exemples de nitrosation. 172

CHAPITRE VI. — SULFONATION.

Généralités. 177
Exemples de sulfonation. 178

CHAPITRE VII. — RÉDUCTION.

Généralités. 185
I. Exemples de réductions en milieu acide. . 188
II. Exemples de réductions en milieu neutre. 203
III. Exemples de réductions en milieu alcalin. 211

CHAPITRE VIII. — OXYDATION.

Généralités. 217
Exemples d'oxydation 220

CHAPITRE IX. — ÉTHÉRIFICATION.

Généralités. 237
Exemples d'éthérification. 238

CHAPITRE X. — ALCOYLATION, ACÉTALISATION, PRÉPARATION DES ÉTHERS-OXYDES, DES ACÉTALS, DES ANHYDRIDES D'ACIDES.

I. Alcoylation 250
II. Acétalisation. 253
III. Préparation des anhydrides d'acides. . . 256

CHAPITRE XI. — SAPONIFICATION ET HYDROLYSE.

Généralités. 259
Exemples d'hydrolyse 260

CHAPITRE XII. — CRÉATION DE LIAISONS MULTIPLES.

Généralités. 269
Exemples de création de doubles liaisons. . 270

CHAPITRE XIII. — CRÉATION DES GROUPEMENTS AMIDÉS. ACIDYLATION ET ALCOYLATION DE L'AMMONIAQUE ET DES AMINES.

I. Amines primaires. 273
II. Amines secondaires et tertiaires. Ammoniums quaternaires 284
III. Préparation des amides et imides. . . . 290

CHAPITRE XIV. — DIAZOTATION. PRÉPARATION ET APPLICATIONS DES DIAZOIQUES.

Généralités. 298
Exemples d'applications des diazoïques. . . 300

CHAPITRE XV. — CONDENSATIONS.

I. Condensations au moyen des métaux. . . 314
II. Condensations au moyen des dérivés organométalliques. 317
III. Synthèses au moyen des chlorures métalliques. 322
IV. Condensations au moyen des dérivés sodés. 330
V. Condensations au moyen de l'éthylate de sodium. 334
VI. Condensations par déshydratation. . . . 336
VII. Condensations par pyrogénation. 344

CHAPITRE XVI. — PRÉPARATIONS DE QUELQUES DÉRIVÉS CARACTÉRISTIQUES. 348

TABLE ALPHABÉTIQUE DES COMPOSÉS

DONT LES NOMS SONT INDIQUÉS DANS L'OUVRAGE

Les numéros de pages en caractères gras correspondent aux préparations détaillées.

Acénaphtylène, 218.
Acétal γ-cyanobutyrique, 153.
— diméthylique de l'acétone, 252.
— du chloral butyrique, 252.
— *p*-nitrobenzylidénique, **253.**
— phénylpropionique (hydrocinnamique), 187.
— pyromucique, **255.**
— tribenzylidénique de la mannite, **254.**
Acétamide, **291.**
Acétanilide, **295.**
Acétate de benzyle, 185.
— de sodium fondu, **132.**
— d'iso-amyle, **242.**
Acétone (phénylhydrazone), **354.**
— (semicarbazone), **352.**
Acétophénone, **328.**
— (phénylhydrazone), **353.**
Acétylacétate d'éthyle, **324.**
Acétylacétone, 323.
Acide acétylanthranilique, 220.
— acrylique, **270.**
— adipique, 219.
— *p*-aminocinnamique, **199.**
— aminophénoldisulfonique, 178
— α-aminopropionique, **274.**
— anisique, **223.**
— anthranilique, 273.
— anthraquinone-sulfonique, 337
— azélaïque, 219.
— *o*-azoxybenzoïque, 188.
— benzène-*o*-azobenzoïque, 219.
— benzène-*p*-azobenzoïque, 260.
Acide *m*-benzène-disulfonique, **180.**
— benzène-sulfonique, 178, **179.**
— benzène-trisulfonique, 178.
— benzoïque, 260.
— benzoylpropionique, **329.**
— benzylsulfonique, **183.**
— bromhydrique, **148.**
— β-bromophénylpropionique, 138.
— α-bromopropionique, **274.**
— chloracétique, **127.**
— chlorhydrique, **244.**
— chloro-5-anthranilique, **198, 265**
— *p*-chlorobenzène-sulfonique, 182.
— *m*-chlorobenzoïque, **305.**
— α-chlorocrotonique, 125.
— chloro-3-nitro-6-benzoïque, 162.
— chloro-4-nitro-2-benzoïque, 219.
— β-chloropropionique, **226.**
— cinnamique, 220, **343.**
— diazosulfanilique, 298.
— α-dibromopropionique, **138.**
— dichlorophénylpropionique (Dichlorure de l'acide cinnamique), 124.
— dihydrobenzoïque, 218.
— di-iodocinnamique, 152.
— *o*-diméthylaminobenzoylbenzoïque, 323.
— diméthylpyruvique, 259.
— diméthylsuccinique, **264.**

Acide dioxystéarique, **231.**
— disulfo-3-5-benzoïque, 177.
— durylique, 219.
— érucique, **262.**
— éthylpropylacétique, 260.
— gluconique, 218.
— hexahydrobenzoïque, 187.
— hydrotropilidène-carbonique, 269.
— β-iodobutyrique, 153.
— β-iodocinnamique, 152.
— α-iodo-isovalérique, 153.
— isobutylmalonique, **261.**
— isolauronolique, 219.
— isovalérique, 219.
— β-méthyladipique, **229.**
— méthylpyromucique, 218.
— α et β-naphtalène-sulfiniques, 187.
— naphtionique, **181.**
— *o*, *m* et *p*-nitrobenzoïques, **168,** 260.
— *o*-nitrocinnamique, 259.
— palmitique, **260.**
— pélargonique, **226.**
— phénylanthranilique, 285.
— phénylglycolique, 260.
— phénylpropionique (hydrocinnamique), **214.**
— *o*-phtalique, 219.
— pyromucique, 219.
— pyruvique, **350.**
— téréphtalique, **228.**
— tétrabromophtalique, 220.
— tétrahydrobenzoïque, 186.
— toluène-sulfinique, 299.
— *p*-toluique, **266.**
Alanine, **274.**
Alcool absolu, **238.**
— *o*-azoxybenzylique, 217.
— benzylique, 217.
— butylique secondaire, **209.**
— butylique tertiaire, **320.**
— heptylique normal, **213.**
— hexahydrobenzylique, **318.**
— *o*-hydroxylaminobenzylique, 187.
— isopropylique, **211.**
— méthylique absolu, **241.**
— triméthyléthylique, 187.
Aldéhyde *m*-aminobenzoïque, 186.
— benzoïque, 220, **234,** 318.
— — (Oxime), 323.
Aldéhyde bromacétique, **137.**
— butyrique, 187.
— chloracétique, **121.**
— β-chloropropionique, **135.**
— dichloro-3.6-benzoïque, 125.
— éthoxy-acétique, **259.**
— formique, 217.
— isovalérique, **232.**
— lévulique, **222.**
— *p*-méthoxyhydratropique, 218.
— méthylglycérique, 260.
— subérique, 218.
— téréphtalique (diacétate), 219.
— *o*-toluique, 218.
— *p*-toluique, **325.**
Aldol, 337.
Allylamine, **277.**
Allylbenzène, 318.
Amalgame d'aluminium, **241.**
— de sodium, 197.
Amide acétique, **291.**
— benzoïque, 290.
— benzoylbenzoïque, **293.**
— cinnamique, **292.**
— succinique, **293.**
— *p*-toluique, 323.
m-Amino-acétophénone, **190.**
α-Amino-anthraquinone, 188.
Amino-azobenzène, **312.**
p-Aminodiméthylaniline, 187.
α-Amino-isocaproate d'éthyle, **192.**
Amino-β naphtol, 186, **201, 202.**
Aminopyromucate d'éthyle, **210.**
Ammoniac (Gaz), **291.**
Amylène, 287.
Amylglycol (Diacétate), **249.**
Anhydride acétique, 253.
— benzoïque, **257.**
— isobutyrique, 256.
— succinique, **258.**
— tétrabromophtalique, 133.
— tétraiodophtalique, **154.**
Anilide acétique, **295.**
— benzoïque, 291.
— camphorique, 291.
Aniline, **188.**
Anisol, **302.**
Anthranilate de cuivre, **356.**
— de méthyle, **244.**
Anthraquinone, **227.**
Arabinose, 218.
Azide succinique, **282.**
Azobenzène, 188, **221, 224.**

Azoïques (titrage), 186.
Azotite d'iso-amyle, **247**
Azoxybenzène, 210

Benzaldoxime, **323.**
Benzamide, 290.
Benzanilide, 291.
Benzène, 188.
Benzène-azo-β-naphtylamine, 300.
o et *p*-Benzène-azophénols, **310.**
Benzène sulfamides, 285.
Benzène-sulfo-méthyléthylamine, **288.**
Benzhydrol, 188.
Benzhydrylamine, **196.**
Benzidine, 186.
Benzoate d'argent, **355**
— de calcium, **346.**
— de *p*-crésol, **356.**
Benzophénone, 220, **346.**
— (Oxime), **196.**
Benzopinacone, 185.
Benzoylacétate d'éthyle, **335.**
Benzoylacétone, **335.**
Benzoyl éthylamine, **284.**
Benzoylpipéridine, **295.**
Benzylamine, 279.
Benzylidène-acétone, **341.**
Benzylidène acétophénone-hydrosulfonate de potassium, 178.
Benzylphtalimide, **280.**
p-Bromacétanilide, 138, **139.**
p-Bromisobutyrate d'éthyle, **143.**
Bromobenzène, **144**, 146.
Bromonaphtalène, 137.
m-Bromonitrobenzène, 138.
Bromopropylate de quinoléine, 285.
Bromoquinoléine, 138.
o-Bromotoluène, **306.**
Bromure d'allyle, 138.
— d'α-bromisobutyryle, **143.**
— de butyle secondaire, **149.**
— d'éthyle, **146.**
— d'éthylène, **141.**
— d'éthylidène, 138.
— d'isobutyle, **147.**
Butylène, 187.

Choracétone, 125.
α-Chloracétylacétate d'éthyle, 125.
Chloral, 218.
p-Chloraniline, **194.**
p-Chloranisol, 125.
Chloro-5-acétylanthranilate de méthyle, **128.**
Chloro-*p*-acétyltoluidine, 124.
Chloro-5-anthranilate de méthyle, 237
Chloro-benzène, 124, 299.
Chloromercurate de l'aldéhyde *o*-amino-benzoïque, **357.**
Chlorométhylate d'oxyquinaldine, 126.
o-Chloronitrobenzène, 164.
m-Chloronitrobenzène, 124.
p-Chloronitrobenzène, **164.**
Chlorophénanthrone, 185.
Chlorophloroglucine, 125.
Chloroplatinate de diméthylamine, **357.**
Chloroquinoléine, 125.
p-Chlorotoluène, 124, **303.**
Chlorure cuivreux, **305**, 326.
— d'acétyle, **131.**
— d'acide benzène sulfonique, **134.**
— d'acide benzoyl-benzoïque, **293.**
— d'acide *p*-chlorobenzène-sulfonique, **182.**
— de benzyle, **126.**
— de benzyle *o*-chloré, 125.
— de benzylidène, 126.
— de benzylidène *o*-chloré, 125.
— de cinnamyle, **133.**
— de malonyle, **134.**
— d'éthylidène, 126.
— d'éthylidène chloré, 125.
— de zinc ammoniacal, **284.**
— d'iso-amyle, 125, 287.
Créosotes (analyse), 259.
p-Crésol, **300.**
— (Ether méthylique), **251.**
Cuivre réduit précipité, **304.**
Cyanamide, 218.
Cyanodiméthylsuccinate d'éthyle, **332.**
Cyanure de benzyle, **333.**
— double de cuivre et de potassium, **309.**
Cyclohexanol, 203, 217, 221.
Cyclohexanone, 203, 217, **220.**
— (Oxime), **353.**
Cyclohexène, 203, 221.

Diacétine de l'amylglycol, **249.**
— du glycol, **248.**

Diamino-1.5-anthraquinone, 187.
Diaminostilbène, 186.
Diazo-acétate d'éthyle, 12.
Diazo-aminobenzène, **311.**
Diazobenzène, 310, 311.
— (sulfate), **301.**
Diazo-benzène-imide, 300.
Diazo-iodonitrobenzène, **298.**
o-Diazotoluène, **306.**
p-Diazotoluène, **300, 303, 307, 308.**
Dibenzylidène-acétone, **341.**
Dibenzylidène-tétrazone, 218.
o-Dibromobenzène, **146.**
p-Dibromobenzène, **145.**
Dibromopentane, **150.**
Dicaprylitétrachloro-hydroquinone, **354.**
Dichlorydrine de la glycérine, **130.**
p-Dichlorobenzène, 124.
Di-*p*-Chlorodiphénylsulfone, **182.**
Diéthylamine, 285.
Di-iodacétone, 153.
Di-iodo-*p*-nitraniline, 158.
Di-iodonitrobenzène, 299.
Diméthylbutyrolactone, 187.
Diméthyliso-amylamine, **286.**
Diméthylamino-anthraquinone, 337.
Diméthyloxypivalate d'éthyle, **321.**
Diméthylsuccinate d'éthyle, **314.**
Dinitranilinine-2.4, 274.
m-Dinitrobenzène, **167.**
Dinitro-2.4-diphénylamine, **289.**
p-Dinitrohydrazobenzène, 186.
Dinitrophénylmalonate d'éthyle, 330.
Dinitro-2.4-stilbène, **423.**
Dinitrothiophène, 51.
β-Dioxyméthylpurine, 186.
Diphénylamine, 285.
Diphényle, **345.**
Diphénylhydrazine, **191.**
Diphénylméthane, **197.**
Dipropylcétone, 323.
Disulfure d'éthyle, 218.
p-p'-Ditolyle, **316.**

α-Épidibromhydrine, **271.**
Éthane, 187.
Éther anhydre, **318.**
Éthylaniline, 285.
Éthylate de sodium, **331, 335.**
Éthylbenzène, **315.**
Éthylène, **140,** 269.
Éthylène-diamine, **281.**
Éthylène dibromé, 269.
Éthylène-diuréthane, **283.**
Éthyl-β-naphtol, 250.
Éthylsulfate de potassium, **238.**

Formal diméthylique, **254.**
Fumarate de méthyle, **272.**

Glycérose, 137.
Glycidique (Éther), 335.
Glycol, 259, **264.**
Graisses, 259.

Heptylate de méthyle, **241.**
Hexachloréthane, 124.
Hexaméthylène-tétramine, **278.**
Hexa-oxy-anthraquinone, 218.
Hydrazide succinique, **281.**
Hydrazine (hydrate), **281.**
Hydrazobenzène, **215.**
Hydrogène pur, **204.**
Hydroquinone, 186.
Hypochlorite de sodium titré, **129.**

Iodacétate d'éthyle, 153.
Iodamylated'hexaméthylène-tétramine, **278.**
Iodobenzène, 153.
p-Iododiméthylaniline, **153.**
Iodométhylate de phénylindazol, **358.**
o-Iodo-*p*-nitraniline, **158.**
Iodonitrobenzène, 299.
Iodophénol, 152.
p-Iodotoluène, **307.**
Iodure d'éthyle, **156.**
— d'éthylène, 152.
— d'hexahydrobenzyle, **159.**
— d'isobutyle, **157.**
— de propyle, 153.
— de triméthylphénylammonium, 285.
Iso-amylamine, **277.**
Isobutylacétylacétate d'éthyle, **331.**
Isobutylmalonate d'éthyle, **330.**
Isobutyraldoxime, 187.
Isonitroso-acétone, 171.
a-Isonitroso-isocaproate d'éthyle, **175**
Isosulfocyanate d'éthyle, 219.

Magnésium activé, 317.
Malonate de phényle, **246.**
Mannose, 186.
Menthol (Éther méthylique), 250.

Menthone, 330.
Méthylacétanilide, 285.
Méthylamine, 275.
Méthylaniline, 285.
Méthylcyananilide, 285.
Méthylcyclohexylglycolate d'éthyle, 318.
Méthyléthylamine, 288.
Méthyléthylaniline, 289.
Méthyléthylcétone, 259, 317.
Méthyliso-amylamine, 286.
Méthyliso-amylcétone, 267.
Méthylisopréne, 269.
az-Méthyl-α-pyridone, 220.

Naphtalène-α-bromé, 137.
β-Naphtoquinone, 219.
β-Naphtylamine, 283.
Nickel réduit, 206.
m-Nitraniline, 200.
p-Nitraniline, 124.
Nitrile benzoïque, 323.
— phénylacétique, 333.
— *p*-toluique, 308.
Nitro-acénaphtène, 161.
m-Nitro-acétophénone, 161.
Nitrobenzène, 166, 236.
o- et *p*-Nitrocinnamate de méthyle, 33
Nitro-éthane, 162.
Nitrohydantoïne, 161.
Nitromalonate d'éthyle, 161.
Nitrométhane, 162.
o-et *p*-Nitrophénols, 162.
p-Nitrophénylhydrazine, 186.
m-Nitrophtalate d'iso-amyle, 349.
β-Nitropyromucate d'éthyle, 165.
Nitrosobenzène, 219, 233, 236.
Nitrosochlorure de terpinéol, 348.
p-Nitrosodiméthylaniline, 171.
az-Nitrosodiphénylamine, 174.
p-Nitrosométhyléthylaniline, 173.
az-Nitrosométhyliso-amylamine, 286
Nitroso-β-naphtol, 172.
Nitrothiophène, 51.
Nitro-*p*-toluidine, 162.

Octane, 314.
Oxalate acide d'aniline, 358.
Oxalate de méthyle, 239.
Oxime de la cyclohexanone, 353.
Oxychrysazine, 219.
Oxyde de carbone, 327.
— de *p*-crésyle-méthyle, 251.
Oxyde de mésityle, 340.
— de méthyle-iso-amyle, 251.
— de méthyle-propyle, 250.
— de phényle, 250.
— d'éthyle, 250.
— d'éthyle monochloré, 124.
— d'éthyle dichloré, 124.

Pentaméthylène-diamine, 188.
Peroxyde d'acétone, 220.
— de benzoyle, 217.
Phénol, 217, 259, 263.
Phénylacétylène, 270.
Phénylmétylglutarate d'éthyle, 335.
Phénylbutyrolactone, 188.
Phénylcarbazinate de phénylhydrazine, 354.
Phénylchloroforme, 126.
Phénylfurfurylamine, 188.
Phénylhydrazine, 186.
— (Dosage), 224.
Phénylhydrazone de l'acétone, 354.
— de l'acétophénone, 353.
Phénylhydroxylamine, 209.
Phénylindazol, 195.
Phénylmercaptan, 299.
Phénylthiocarbamate de méthyle, 350
Phényl-*m*-xylylthio-urée, 359.
Phorone, 340.
Phosphite d'hexahydrobenzyle, 159.
Phtalimide, 296.
— potassée, 279.
Picrate de *p*-toluidine, 358.
Pinacone, 212.
Pipéridine, 187.
Pipéridylhydroxylamine, 218.
Pipérylène, 269.
Propane, 186.
Propylène, 269.
Purine, 187.
Pyromucate d'éthyle, 243.
Pyrrol, 187.
Pyruvate d'éthyle, 237.
— d'isobutyle, 349.
— — (semicarbazone), 352.

Quinoléine, 338.
Quinone, 220.

Résacétophénone, 343.

Semicarbazide, 351.
Semicarbazone de l'acétone, 352.

Semicarbazone du pyruvate d'isobutyle, **352.**
Styrolène, 344.
Succinate d'éthyle et de sodium, **237.**
— de méthyle, **240.**
Sulfate acide d'α-naphtylamine, **181.**
Sulfovinate de potassium, **238.**

Tartrate acide d'éthyle, 237.
Terpinéol (Nitrosochlorure), **348.**
Tétrachlorophénol, 124.
Tétra-iodophtaléine, 152.
Tétraméthyldiaminodiphénylméthylcarbinol, 218.
Thiosemicarbazide, 351.
Thymoquinone, 219.
Trianisylméthane, **337.**
Tribromhydrine de la glycérine, **142.**
Tribromopropane, 142.
Tri-iodophénol, 153.
Triméthylcarbinol, **320.**
Triméthylène, 187.
Trinitraniline-2. 4. 6, 274.
Trioxyméthylène sec, **319.**
Triphénylcarbinol, 318.
Triphénylméthane, **323.**

Vanilline, **217.**

1480-07. — Coulommiers. Imp. PAUL BRODARD. — 3-08.